N° d'ordre

72

Année scolaire
1954-1955

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert LALANDE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
INGÉNIEUR CHIMISTE E. C. B.
ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

1re Thèse. — RECHERCHES EN SÉRIE MÉSOANTHRACÉNIQUE.

2e Thèse. — ABSORPTION ULTRA-VIOLETTE DES DÉRIVÉS AROMATIQUES A NOYAUX CONDENSÉS.

soutenues le 16 Mai 1955 devant la Commission d'examen

Président..... MM. BRUS, Doyen

Examinateurs.. PRÉVOST, professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
ROUSSET, professeur
CALAS, professeur

BORDEAUX
IMPRIMERIE E. DROUILLARD
3, PLACE DE LA VICTOIRE, 3

1957

N° d'ordre

72

Année scolaire
1954-1955

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert LALANDE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
INGÉNIEUR CHIMISTE E. C. B.
ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

1re Thèse. — RECHERCHES EN SÉRIE MÉSOANTHRACÉNIQUE.

2e Thèse. — ABSORPTION ULTRA-VIOLETTE DES DÉRIVÉS AROMATIQUES A NOYAUX CONDENSÉS.

soutenues le 16 Mai 1955 devant la Commission d'examen

Président..... MM. BRUS, Doyen

Examinateurs.. PRÉVOST, professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
ROUSSET, professeur
CALAS, professeur

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

BORDEAUX
IMPRIMERIE E. DROUILLARD
3, PLACE DE LA VICTOIRE, 3

1957

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen	BRUS	
Doyens honoraires	PADÉ	Recteur honoraire de l'Académie d'Aix.
	PICART	Membre de l'Institut.
	DUPONT	Directeur de l'EcoleNormale Supérieure.
	CHAINE	
	MERCIER	
Professeurs honoraires	PADÉ	Recteur honoraire de l'Académie d'Aix.
	BOUNHIOL	
	DEVAUX	Membre de l'Institut.
	DUPONT	Directeur de l'Ecole Normale Supérieure.
	PICART	Membre de l'Institut.
	DAURE	Recteur de l'Académie de Caen.
	CHAINE	
	KASTLER	Professeur à la Sorbonne.
	QUELET	Professeur à la Sorbonne.
Professeurs	MERCIER	Radio-électricité.
	MILLOUX	Calcul infinitésimal.
	DANGEARD	Botanique.
	GENEVOIS	Chimie biologique et Physiologie végétale.
	CAU	Physique expérimentale.
	BRUS	Chimie.
	AVEL	Zoologie et Physiologie animale.
	ROUSSET	Physique générale.
	ROGER	Mécanique rationnelle.
	WEILL	Anatomie comparée et Embryogénie.
	SERVANT	Physique.
	DUFRESNOY	Mathématiques générales.
	LAFON	Physiologie générale.
	BOUNHIOL	Zoologie.
	PISOT	Calcul des probabilités.
	DAVID	Biologie végétale.
	GAY	Minéralogie.
	SCHOELLER	Géologie.
	CALAS	Chimie organique.
	GUIZONNIER	Physique.
	ALLARD	Chimie.
	LAMARE	Géologie et Minéralogie.
	COLMEZ	Mathématiques.
	PATY	Chimie P. C. B.
	PACAULT	Chimie physique.
	M[lle] JOSIEN	Chimie minérale.
	RIBEREAU-GAYON	Œnologie et Chimie agricole.
	CAMBAR	Biologie générale.
	MALVESIN-FABRE	Anthropologie et Préhistoire.
	VIGNEAUX	Géologie.
Maître de conférences honoraire	DE PUYMALY	
Maîtres de conférences	SÉCHET	Botanique.
	JEAN	Physique théorique.
Secrétaire principal	ARTIGUELONG	

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA FIANCÉE

A MON MAITRE

MONSIEUR RAYMOND CALAS

PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

Toutes nos recherches ont été effectuées sous la direction de M. le Professeur CALAS. Qu'il nous soit permis d'exprimer à notre Maître l'hommage de notre profonde reconnaissance pour les conseils qu'il n'a cessé de nous dispenser, l'intérêt constant qu'il a apporté à nos travaux et les nombreuses marques de sympathie qu'il nous a témoignées au cours de ces cinq années.

Nous remercions respectueusement Monsieur le Doyen BRUS, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux, dont nous avons été l'élève à l'Ecole de Chimie, et qui veut bien présider notre jury de thèse.

M. le Professeur PRÉVOST nous a fait le grand honneur de venir de Paris pour juger notre travail. Nous le prions de croire à notre respectueuse reconnaissance.

Nous tenons à remercier bien vivement Messieurs les Professeurs ROUSSET, PACAULT et Mademoiselle JOSIEN qui ne nous ont jamais ménagé leurs conseils ni le concours de leurs laboratoires si actifs.

Nous adressons également nos remerciements à Monsieur le Professeur NORMANT, Messieurs ÉTIENNE et DAUDEL qui nous ont accordé des entretiens fructueux.

Nous ne saurions oublier l'aide de nos excellents camarades de laboratoire, et en particulier Mademoiselle LAFFITTE, Messieurs SAURET et PINEAU.

Nous remercions enfin le Laboratoire de la Préfecture de Police de Paris qui a effectué la plupart des analyses, et le Centre National de la Recherche Scientifique qui a subventionné nos recherches.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547308_0051

RECHERCHES EN SÉRIE MÉSOANTHRACÉNIQUE

INTRODUCTION

Le développement de la chimie théorique et les recherches dans le domaine des composés cancérigènes ont suscité un renouveau d'intérêt pour les dérivés méso-anthracéniques et les méthodes employées pour leur synthèse.

L'action des magnésiens sur les nitriles anthracéniques : cyano-1, cyano-2 et cyano-9-anthracène avait déjà fait l'objet d'études antérieures. En condensant le bromure d'éthylmagnésium sur les deux premiers dérivés, Waldmann et Oblath [1] obtiennent, après hydrolyse, les cétones correspondantes avec des rendements normaux. De même, Bachmann et Kloetzel [2] synthétisent la phényl-9-anthrylcétimine, par action du bromure de phénylmagnésium sur le cyano-9-anthracène, avec un rendement de 92 p. 100.

Cependant, MM. Calas et Deschamps [3] signalent qu'avec ce même nitrile, le bromure d'éthylmagnésium réagit d'une manière anormale. A côté de la cétimine formée en très petite quantité et séparée sous forme de chlorhydrate, ils isolent, avec un rendement de 30 p. 100, un composé blanc, peu soluble, F = 332-335°, qui par fusion redonne du cyano-9-anthracène. Les auteurs pensaient avoir obtenu un polymère du cyano-9-anthracène.

Nous avons repris l'étude de cette réaction et montré qu'elle était encore plus complexe; quatre produits différents ont pu être séparés, et nous avons réussi à déterminer leur constitution et leur structure.

En nous appuyant sur cette structure et sur la nature des gaz dégagés au cours de la réaction magnésienne, avant et après hydrolyse, nous avons proposé un mécanisme qui explique la formation de ces dérivés.

L'action de divers organomagnésiens sur le cyano-9-anthracène a été également étudiée. Certains conduisent à des réactions anormales analogues aux précédentes, alors que le

magnésien méthylique donne, comme le phénylique, la réaction classique.

Ces recherches font l'objet de la première partie de notre travail.

La saturation des sommets méso dans deux dihydrodimères du cyano-9-anthracène formés au cours des réactions ci-dessus nous a amené à préparer, à partir de ce dérivé, le photopolymère dont les sommets méso sont également saturés. Ce photopolymère, dont nous avons pu montrer qu'il correspondait à un dimère, paraît particulièrement intéressant du fait de sa stabilité relativement faible. Ceci nous a conduit, dans la seconde partie de notre travail, à reconsidérer dans son ensemble le phénomène de photopolymérisation en série méso-anthracénique. En effet, depuis 1867, on rencontre seulement dans la littérature quelques résultats qui n'ont jamais fait l'objet d'une étude systématique.

Dix-neuf photopolymères nouveaux ont été obtenus à partir de dérivés méso-anthracéniques mono et disubstitués; dans ce dernier cas, un seul photopolymère avait été signalé.

Les résultats, observés sur de nombreux composés à fonctions diverses, mettent en évidence l'influence des facteurs stérique et électronique sur les conditions de formation et de stabilité des photopolymères anthracéniques mésosubstitués.

Notre étude sera ainsi divisée :

Première partie :

Action des organomagnésiens mixtes sur le cyano-9-anthracène.

Chapitre premier. — Action du bromure d'éthylmagnésium sur le cyano-9-anthracène.

Chapitre II. — Action de divers organomagnésiens mixtes sur le cyano-9-anthracène.

Chapitre III. — Mécanisme des réactions.

Deuxième partie :

Photopolymérisation des dérivés méso-anthracéniques.

Chapitre premier. — Généralités sur la photopolymérisation.

Chapitre II. — Photopolymérisation des dérivés méso-anthracéniques monosubstitués.

Chapitre III. — Photopolymérisation des dérivés méso-anthracéniques disubstitués.

Chapitre IV. — Conditions de formation et de stabilité des photopolymères.

Résumé et conclusions.

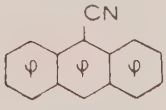
PREMIÈRE PARTIE

ACTION
DES ORGANOMAGNÉSIENS MIXTES
SUR LE CYANO-9-ANTHRACÈNE

CHAPITRE PREMIER

ACTION DU BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM SUR LE CYANO-9-ANTHRACÈNE

I. — CYANO-9-ANTHRACÈNE



Le cyano-9-anthracène (F = 170-172°) a été préparé pour la première fois par Karrer et Zeller [4], en condensant le bromure de cyanogène sur l'anthracène, en présence de chlorure d'aluminium.

Bachmann et Kloetzel [2] l'obtiennent par action du cyanure cuivreux sur le bromo-9-anthracène, en milieu pyridinique. Dans ce cas, l'extraction est longue et délicate (rendement : 87 p. 100, F = 174-175°).

Désireux de préparer d'importantes quantités de cyano-9-anthracène, nous utiliserons la technique de MM. Calas et Deschamps [5]. On chauffe à 230-240° pendant quatre heures le bromo-9-anthracène avec un excès de cyanure cuivreux (environ une molécule et demie pour une molécule de dérivé halogéné). La séparation du produit organique intimement mélangé à la matière minérale est difficile par dissolution et, même au Soxhlet, aucun solvant ne permet une extraction satisfaisante. On y arrive simplement en distillant le cyano-9-anthracène (Eb = 248-250° sous 13 mm). Recristallisé dans le benzène, il fond à 173-174°. Rendement : 80 p. 100.

Cette méthode convient parfaitement pour la préparation du cyano-9-anthracène pur à partir de bromo-9-anthracène pur (F = 100-101°).

Ce dérivé, obtenu suivant la méthode de DE BARRY-BARNETT et COOK [6], par bromuration directe de l'anthracène et débromhydratation du produit d'addition, contient toujours du dibromo-9-10-anthracène et de l'anthracène; il est très difficile à purifier parfaitement.

Nous avons préféré utiliser un bromo-9-anthracène légèrement impur (F = 99°). Le nitrile renferme alors un peu de dicyano-9-10-anthracène, et de l'anthracène. La séparation est facile avec le sulfure de carbone dans lequel le dinitrile est très peu soluble; l'anthracène reste en fin de cristallisation. On obtient rapidement le cyano-9-anthracène, F = 174-175°, identique à celui de BACHMANN.

Cette technique nous a permis de préparer, en plusieurs opérations, plus d'un kilogramme de ce dérivé.

II. — CONDENSATION AVEC LE BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM

Au cours de cette réaction, MM. CALAS et DESCHAMPS avaient isolé :

1° Un composé blanc insoluble, F = 332-335° (rendement : 30 p. 100 environ);

2° Un produit jaune ocre pâle à l'état de traces, et sur lequel ils n'avaient pu effectuer une analyse. Ils avaient émis l'hypothèse qu'il s'agissait d'une cétisocétimine, la formation de ces composés étant fréquente au cours de la préparation des imines par voie magnésienne [7];

3° Un produit basique qui, traité par l'éther chlorhydrique, donnait un important précipité hygroscopique. Ce dernier se solubilisait dans l'acétone qui laissait ensuite déposer une faible quantité de cristaux jaunes, correspondant vraisemblablement au chlorhydrate de l'(imino-9_1-propyl)-9-anthracène. Il restait en solution acétonique un abondant produit huileux dont la cristallisation s'avérait impossible.

Ainsi donc, la réaction normale qui aurait dû conduire à la formation de l'imine attendue ne s'effectuait qu'avec un très faible rendement.

Nous avons repris cette étude au cours de laquelle nous avons pu déterminer la constitution des produits basiques qui

correspondent à un mélange d'imines : l'une se formant en petite quantité, et qui est l'imine normale ou (imino-9_1-propyl)-9-anthracène, comme le pensaient MM. Calas et Deschamps, et une imine plus abondante, substituée sur l'autre sommet méso, produit de condensation absolument anormal.

D'autre part, nous avons séparé dans les produits neutres, à côté du corps, F = 332-335°, signalé par les auteurs, un stéréoisomère de celui-ci qui apparaît en proportions considérables dans les conditions opératoires fixées par nous.

La présence de traces d'un corps cristallisé qui pouvait être une cétisocétimine n'a pas été vérifiée. Etant donné la difficulté de purifier les produits, il est vraisemblable qu'il s'agissait d'un mélange.

Mode opératoire

Opération 1. — On opère avec un grand excès de magnésien, trois molécules pour une molécule de cyano-9-anthracène.

Au magnésien du bromure d'éthyle, on ajoute le cyano-9-anthracène dissous dans le benzène anhydre. Il se forme immédiatement un précipité jaune vert. On chauffe le mélange au reflux du benzène pendant sept heures, en agitant. La solution passe progressivement du vert au grisâtre. Au cours de la réaction, on observe un dégagement gazeux; les gaz sont recueillis sur la cuve à eau après passage dans des condenseurs. On refroidit le complexe magnésien, l'hydrolyse avec une solution glacée de chlorure d'ammonium et on extrait au benzène. La solution benzénique est décantée et lavée une fois.

A la surface de séparation des deux couches apparaît souvent immédiatement, parfois après une attente de quelques minutes, un abondant précipité blanc. Par essorage, on isole ainsi environ 1 g de produit (fraction I); la quantité varie suivant la dilution et la température de la solution. Cette dernière est ensuite lavée deux ou trois fois à l'eau, puis concentrée sous vide, aux trois-quarts. Il précipite de nouveau un produit blanc (fraction II) qu'on essore. Finalement, la solution benzénique est évaporée à sec, sous vide, et le résidu repris par 50 cm^3 d'éther anhydre. On sépare de nouveau un composé blanc jaunâtre (fraction III).

La solution éthérée est séchée sur carbonate de sodium. Après filtration, on précipite les produits basiques par addi-

tion d'éther chlorhydrique; il apparaît un abondant précipité. Après essorage, ce précipité, bien cristallisé mais hygroscopique, passe rapidement à l'état huileux. On dissout le précipité ou l'huile dans l'acétone; il se sépare immédiatement quelques cristaux jaunes, mais la majorité du produit reste en solution.

La solution éthérée chlorhydrique résiduelle laisse parfois déposer un peu de cyano-9-anthracène.

Les fractions I, II et III sont recristallisées séparément dans le benzène.

I donne le produit (A), F = 334-335° (fusion instantanée avec décomposition), peu soluble; on isole également un second composé blanc (B), F = 300-305° (fusion instantanée avec décomposition), plus soluble que le précédent.

II et III conduisent au même produit (B), F = 305-310°.

La solution benzénique de III laisse parfois déposer, en fin de cristallisation, un peu de cyano-9-anthracène.

Avant d'aborder l'étude détaillée des composés obtenus, nous donnerons le bilan d'une opération :

C_2H_5Br ..... 16,4 g
Mg ..... 3,6 g
Cyano-9-anthracène.... 10 » g dans 150 cm³ de benzène.

On isole après réaction :

1° Produits neutres ..... 5,3 g 53 p. 100.
Par cristallisation dans le benzène, on sépare :
a) Produit A, F = 334-335°.... 0,90 g
b) Produit B, F = 305-310°.... 3,70 g
c) Produit F < 305° et cyano-9-anthracène obtenu par décomposition du produit B au cours des cristallisations ..... 0,70 g

2° Cyano-9-anthracène ..... 0,35 g 3,5 p. 100.

3° Chlorhydrate cristallisé non hygroscopique ..... 0,7 g 5,3 p. 100.

4° Chlorhydrate hygroscopique... 5 » g 34 p. 100.

Gaz formés pendant la réaction. — On isole, avant hydrolyse, en proportions voisines, un carbure saturé et un carbure éthylénique. Ainsi, par exemple, au cours d'une opération,

après balayage par un courant d'azote, 100 cm^3 de gaz renferment 21 cm^3 de carbure saturé pour 18 cm^3 de carbure éthylénique.

Nous verrons (p. 40) que la formation simultanée de ces carbures peut être due à la dismutation d'un radical libre, la quantité plus importante du dérivé saturé provenant vraisemblablement de la réaction concurrente de duplication.

D'autre part, on ne décèle pas la présence d'hydrogène dans le mélange des gaz.

Remarques.

1° Les quantités des divers composés varient même lorsqu'on opère dans des conditions apparemment identiques : durée de chauffage, température, dilution, agitation. Toutefois, il y a toujours beaucoup plus de produit B que de produit A. De même, la réaction qui conduit au composé basique, dont le chlorhydrate est cristallisé et non hygroscopique, s'effectue toujours avec de faibles rendements (< 9 p. 100). Au contraire, on trouve une grande quantité du dérivé donnant un chlorhydrate hygroscopique.

2° L'hydrolyse par l'eau seule ne modifie pas les résultats obtenus dans l'hydrolyse par une solution de chlorure d'ammonium.

3° Les échantillons de magnésium utilisés contiennent des traces de fer (très légère coloration avec le thiocyanate de potassium). Toutefois, la nature des produits isolés reste inchangée quand on emploie un magnésium purifié suivant la méthode de Chaudron (pas de coloration avec le thiocyanate de potassium).

Opération 2. — On opère dans les mêmes conditions, mais en une heure, temps au bout duquel il n'y a plus de dégagement gazeux. Les résultats auxquels on arrive sont identiques à ceux décrits précédemment.

Opération 3. — Le cyano-9-anthracène (10 g) est ajouté en solution dans l'éther (300 cm^3). On chauffe sept heures au reflux de ce solvant. Il ne paraît pas se former de produit A, mais essentiellement le produit B avec un rendement de 50 p. 100 environ. On retrouve cependant davantage de cyano-9-anthracène inaltéré : 10 à 15 p. 100.

Les proportions respectives des produits basiques sont du même ordre que celles indiquées dans l'opération 1.

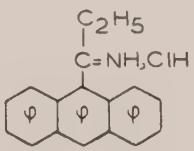
III. — CONSTITUTION DES PRODUITS BASIQUES

Nous avons vu que, par traitement à l'éther chlorhydrique, la solution éthérée basique donnait un abondant précipité. Après essorage, ce dernier est en général assez bien cristallisé, mais, très hygroscopique, il devient rapidement huileux. Un échantillon de ce précipité conservé sous vide phosphorique pendant plusieurs mois reste inaltéré, et dès son contact avec l'air, il passe sous forme d'huile.

Le précipité séparé par essorage est traité par l'acétone. Quelques minutes après, il se sépare en petite quantité des cristaux jaunes, la majeure partie du produit restant en solution.

A. — Chlorhydrate non hygroscopique

Par hydrolyse et synthèse de l'imine à partir du magnésien du bromo-9-anthracène, on démontre que ce dérivé non hygroscopique est le chlorhydrate de l'(imino-9_1-propyl)-9-anthracène.



Ce chlorhydrate est à peu près insoluble dans l'éther, l'acétone, le benzène, mais très soluble dans l'alcool. Le passage à la forme basique s'effectue par addition d'ammoniaque et extraction à l'éther.

Si, dans la solution éthérée basique, on ajoute de l'éther chlorhydrique, on obtient à nouveau le chlorhydrate bien cristallisé et pas de composé hygroscopique.

Après recristallisation dans le mélange benzène-alcool, le chlorhydrate fond à 225° avec décomposition.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{17}H_{16}NCl$ (p. 100)
Cl	13,06	13,20

Nous avons également préparé le *picrate*, F = 243-245°, avec décomposition :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{23}H_{18}N_4O_7$ (p. 100)
C	60,06	59,74
H	3,91	3,90
N	12,19	12,12

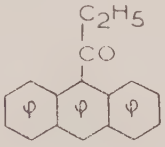
1° *Hydrolyse*

L'hydrolyse de ce chlorhydrate s'avère particulièrement difficile, et à 100° on ne peut mettre en évidence la formation de cétone correspondante. Elle a été réalisée en tube scellé ou plus exactement dans une bombe de faible capacité (50 cm³).

Chlorhydrate	0,5 g
ClH	1 cm³
Eau	45 cm³

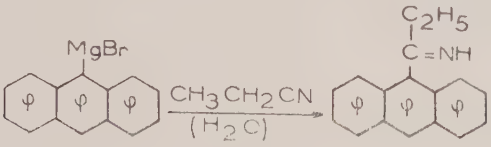
Chauffer à 150° pendant huit heures.

Après refroidissement, on extrait à l'éther puis lave trois fois à l'eau. La solution éthérée, séchée sur CO_3Na_2, est ensuite évaporée à sec et le résidu repris dans l'alcool. On obtient ainsi 0,25 g de produit, F = 72-73°. Un échantillon, plusieurs fois recristallisé dans l'alcool, donne des cristaux jaunes fondant à 75°. C'est le propylone-9_1-anthracène (rendement : 57 p. 100), ce qui fixe la constitution de l'imine.



En effet, cette cétone est identique à celle obtenue par réaction de Friedel et Crafts (voir deuxième partie, p. 63).

2° *Synthèse à partir du magnésien du bromo-9-anthracène*



Le magnésien du bromo-9-anthracène, difficile à préparer, a été obtenu pour la première fois par Bachmann et Kloetzel [2] ; le bromo-9-anthracène doit être très pur (F > 100°). Dans l'éther, en amorçant la réaction avec du bromure d'éthyle, le rendement est de 86 p. 100 en vingt-quatre heures.

En utilisant le microbroyeur de Dangoumau [8 et 9], nous avons obtenu un rendement identique en moins d'une heure. De plus, on peut partir d'un bromo-9-anthracène non absolument pur et ne pas amorcer la réaction.

Bromo-9-anthracène	5,2 g
Mg	1 » g
Ether	40 cm³

Agiter pendant une heure à 34°.

Au magnésien ainsi préparé, on ajoute une solution de 1,6 g de propane nitrile dans 10 cm³ d'éther. On maintient l'agitation pendant une heure et demie à la même température.

Après hydrolyse, on sépare dans l'éther :

1° 1,1 g d'anthracène provenant de l'action de l'hydrogène en α du CN sur le magnésien [10].

2° La solution éthérée résiduelle, traitée par l'éther chlorhydrique, donne 1,9 g de chlorhydrate non hygroscopique qui, recristallisé dans le mélange alcool-benzène, conduit à 1,6 g de produit pur.

Dans ces conditions, on n'obtient pas de chlorhydrate hygroscopique. Par hydrolyse, suivant les conditions précisées ci-dessus, on isole la cétone correspondante, F = 75°.

Ces résultats démontrent bien que la cétimine formée en petite quantité au cours de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur le cyano-9-anthracène correspond au composé obtenu dans l'action normale d'un magnésien sur un nitrile.

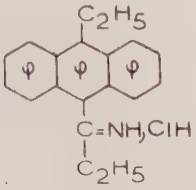
B. — Chlorhydrate hygroscopique

La constitution de ce chlorhydrate a pu être élucidée par :

— Hydrolyse;

— Synthèses de l'imine et du produit d'hydrolyse par plusieurs voies.

C'est le chlorhydrate de l'éthyl-9 (imino-10_1-propyl)-10-anthracène.



La solution acétonique du chlorhydrate est évaporée à sec et le résidu est agité avec l'ammoniaque et l'éther. La solution éthérée, séchée sur CO_3Na_2, est ensuite traitée par l'éther chlorhydrique. Le précipité formé est essoré rapidement; hygroscopique, il passe à l'état d'huile. La solution acétonique de cette dernière ne laisse pas déposer de cristaux.

Ce chlorhydrate hygroscopique est soluble dans l'acétone et l'alcool, insoluble dans l'éther et le benzène. L'imine correspondante est huileuse.

Picrate, F = 232-234°, avec décomposition :

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{25}H_{22}N_4O_7$ (p. 100)
C	60,52	61,22
H	4,44	4,49
N	11,95	11,43

1° *Hydrolyse*

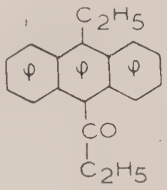
L'hydrolyse du chlorhydrate, en présence d'eau et d'acide chlorhydrique à 150° pendant soixante heures, conduit à un composé solide qui, après cristallisation dans l'alcool, donne des cristaux jaunes clairs, fluorescents, F = 152-153°.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{19}H_{18}O$ (p. 100)
C	86,29	87,02
H	7,05	6,87

Les résultats de l'analyse sont en accord avec une formule brute $C_{19}H_{18}O$. Parmi les hypothèses envisagées sur la struc-

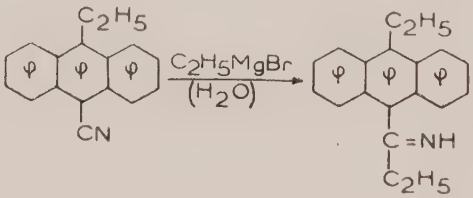
ture, l'une la fait correspondre à l'éthyl-9-propylone-10_1-anthracène, inconnu jusqu'à ce jour.



L'action du bromure d'éthylmagnésium sur le cyano-9-anthracène amènerait donc une substitution sur le second sommet méso.

2° *Justification de cette structure*

a) *Synthèse de l'imine à partir de l'éthyl-9-cyano-10-anthracène et du bromure d'éthylmagnésium.* — Nous avons préparé l'éthyl-9-cyano-10-anthracène (voir deuxième partie, p. 72).



On ajoute, au magnésien préparé à partir de 5 g de bromure d'éthyle et 1,1 g de magnésium, une solution de 3,5 g d'éthyl-9-cyano-10-anthracène dans 100 cm³ de benzène. On maintient le mélange au reflux pendant trois heures. Après hydrolyse, le benzène est distillé et le résidu dissous dans l'éther. On retrouve une réaction anormale, car on isole 1,3 g d'un produit à point de fusion élevé dont nous nous proposons une étude ultérieure. La solution éthérée résiduelle, traitée par l'éther chlorhydrique, laisse précipiter 2,2 g de chlorhydrate hygroscopique. Rendement : 49 p. 100.

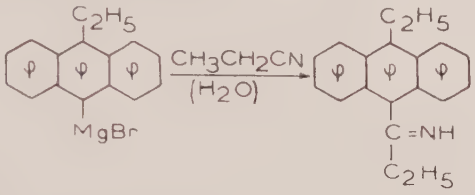
L'hydrolyse de ce chlorhydrate à 150° pendant soixante heures donne un composé F = 152-153°.

Le picrate obtenu à partir du produit basique fond à 232-234° avec décomposition.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{25}H_{22}N_4O_7$ (p. 100)
C	61,34	61,22
H	4,67	4,49
N	11,42	11,43

b) *Synthèse à partir du propane nitrile et du magnésien de l'éthyl-9-bromo-10-anthracène.*

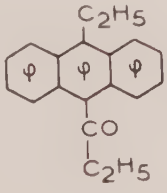


Au magnésien préparé dans le microbroyeur à 34°, à partir de 2,85 g d'éthyl-9-bromo-10-anthracène et 0,5 g de magnésium, on ajoute 0,8 g de propane nitrile dans 10 cm³ d'éther. On agite pendant une heure et demie.

Après hydrolyse, la solution éthérée, séchée sur CO_3Na_2, puis traitée par l'éther chlorhydrique, laisse déposer un précipité hygroscopique.

L'hydrolyse du chlorhydrate conduit à des cristaux, F = 152-153°.

c) *Synthèse directe de l'éthyl-9-propylone-10-anthracène suivant la méthode de Friedel et Crafts.*



On utilise le mode opératoire préconisé par Kacer et Luttringhauss pour les acylanthracènes (voir technique opératoire, deuxième partie, p. 62).

Ethyl-9-anthracène	5,1 g
Cl_3Al	7 » g
CH_3CH_2COCl	14 » g
Benzène	30 cm³

Le chlorure d'aluminium est ajouté en quinze minutes.

Le milieu devient rouge foncé; il n'apparaît pas de phase solide.

Après hydrolyse, le benzène est évaporé à sec et le résidu repris par l'éther. On isole 3 g de produit, F = 149-150°, qui, distillé sous 2 mm et recristallisé dans l'alcool, donnent 2,5 g de cristaux jaunes clairs, fluorescents, F = 152-153°.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{19}H_{18}O$ (p. 100)
C	86,75	87,02
H	6,77	6,87
O	6,19	6,11

Afin de vérifier que la substitution a bien lieu en méso, nous avons effectué l'oxydation chromique en milieu acétique qui conduit à l'anthraquinone 9-10.

D'autre part, on n'observe pas d'abaissement dans le point de fusion, en mélangeant de toutes les façons possibles les composés obtenus par les quatre voies différentes.

Ces résultats nous permettent de conclure que, lors de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur le cyano-9-anthracène, une réaction anormale amène la substitution en méso du groupe C_2H_5 et donc la formation de l'éthyl-9-(imino-10_1-propyl)-10-anthracène.

IV. — CONSTITUTION DES PRODUITS NEUTRES

Nous avons vu que, dans la réaction magnésienne, il se formait une quantité très importante de produits neutres blancs constitués essentiellement par un mélange de deux dérivés qui étaient séparés par cristallisation fractionnée dans le benzène. Nous allons montrer qu'ils correspondent à deux dihydrodimères du cyano-9-anthracène, et nous pensons avoir déterminé leur structure.

A. — Propriétés générales

Le dérivé A qui se forme toujours en plus petite proportion, très peu soluble dans le benzène (solubilité < 0,5 p. 100), fond avec décomposition à 334-335° (fusion instantanée). L'autre composé (B), nettement plus soluble dans le benzène (envi-

ron 1 p. 100), fond avec décomposition à 305-310° (fusion instantanée).

Ces deux corps sont très peu solubles dans les solvants organiques. Le point de fusion de B, un peu plus soluble que A, n'est pas modifié par cristallisation dans les divers solvants.

A température ambiante, A reste intact pendant plusieurs années. Au contraire, B jaunit légèrement dans les mêmes conditions. En solution dans le benzène à l'ébullition, B se décompose lentement; A demeure à peu près inaltéré.

Ces dérivés ne sont pas fluorescents et ne donnent pas de complexe avec l'acide picrique.

B. — Constitution

1° *Masse moléculaire*

La détermination de la masse moléculaire est délicate par suite de la faible solubilité de ces composés et de leur décomposition sous l'action de la chaleur.

Dans le camphre fondu, A et B se dissolvent en se décomposant : la solution est jaune et les résultats de la cryométrie donnent une masse moléculaire voisine de 203 qui est celle du cyano-9-anthracène.

Nous avons réussi à déterminer d'une manière approchée ces masses moléculaires par ébulliométrie (*). La valeur signalée pour chaque Δt est la moyenne de douze mesures.

a) *Produit A.* — Les mesures dans les solvants habituels, en particulier dans le benzène, sont impossibles à cause de la très faible solubilité de A.

Nous avons réalisé l'expérience dans le bromobenzène.

		k = 6260 M	
C	Δt	Trouvée	Calculée pour $C_{30}H_{20}N_2$
0,524 p. 100	0,09°	364	408
0,998 p. 100	0,14°	450	

(*) Voir mode opératoire, p. 52.

b) *Produit B.* — Ebulliométrie dans le benzène.

k = 2530

C	Δt	M Trouvée	M Calculée pour $C_{30}H_{20}N_2$
0,930 p. 100	0,055°	428	408
0,983 p. 100	0,06°	414	

Ces mesures approchées indiquent l'existence de deux noyaux anthracéniques dans les deux composés. Remarquons bien qu'il s'agit d'un ordre de grandeur qui nous suffit; des déterminations plus précises n'ont pu être réalisées, car nous avons dû travailler à des concentrations extrêmement faibles, avec des produits de masses moléculaires relativement élevées.

2° *Analyses*

MM. Calas et Deschamps n'avaient pu effectuer sur le produit A que le dosage d'azote; le pourcentage en était, aux erreurs d'expériences près, celui du cyano-9-anthracène. Comme A conduisait, par décomposition thermique, à du cyano-9-anthracène, ils avaient émis l'hypothèse que le dérivé nouveau était un polymère de ce composé.

Une série de détèrminations du taux de carbone, hydrogène et azote, et les résultats de l'ébulliométrie montrent qu'en réalité on a affaire à un dihydrodimère, et ce malgré les faibles différences dans le pourcentage d'hydrogène entre un dimère ($C_{30}H_{18}N_2$) et un dihydrodimère ($C_{30}H_{20}N_2$).

a) *Produit A* (deux échantillons) :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{30}H_{20}N_2$ (p. 100)	Calculé pour $C_{30}H_{18}N_2$ (p. 100)
C	88,27 - 88,06	88,23	88,67
H	5,17 - 5,03	4,90	4,43
N	6,86 - 6,65	6,86	6,89

b) *Produit B* (deux échantillons) :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{30}H_{20}N_2$ (p. 100)	Calculé pour $C_{30}H_{18}N_2$ (p. 100)
C	88,09 - 88,06	88,23	88,67
H	5,01 - 5,12	4,90	4,43
N	6,83 - 6,87	6,86	6,89

C. — Structure

1° *Oxydation*

Nous avons essayé d'effectuer une oxydation ménagée.

En milieu alcalin, cette oxydation n'est pas possible car, par simple traitement avec la potasse alcoolique, on obtient très rapidement du cyano-9-anthracène à côté d'anthraquinone.

En milieu acide, l'oxydation par des agents doux (par exemple $FeCl_3$), laisse le produit inaltéré. Au contraire, l'oxydation chromique conduit quantitativement à l'anthraquinone-9-10.

Ce résultat permet de penser que la liaison entre les noyaux anthracéniques s'effectue par les sommets méso.

Les procédés par voie chimique ne donnant pas d'autres renseignements, nous avons fait appel aux méthodes physiques.

2° *Etude physique*

a) *Spectres ultra-violets.* — Les courbes d'absorption ultraviolette de ces deux dérivés qui ont été déterminées au Collège de France sous la direction de M. Etienne, sont à peu près identiques et présentent une bande d'absorption dont le maximum se situe à 2.550 Å.

Elles sont analogues à celle du dihydro-9-10-anthracène et à celle du photopolymère du cyano-9-anthracène (ce corps sera étudié dans la deuxième partie, p. 66).

Par conséquent, par analogie avec ces deux composés, l'examen des courbes permet de conclure à une saturation des sommets méso dans les produits A et B.

On pouvait déjà penser à une telle structure, les dérivés étant blancs. En effet, la saturation des sommets méso dans les molécules anthracéniques fait disparaître la coloration.

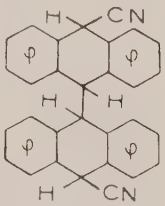
b) *Spectres infra-rouges.* — Les spectres des deux produits sont analogues, mais B présente deux bandes supplémentaires : à 719 et 798 cm^{-1}. D'autre part, ils indiquent à la même position la bande caractéristique du groupement CN.

Nous sommes donc certains que la liaison entre les noyaux anthracéniques ne s'effectue pas par l'intermédiaire des atomes d'azote.

3° *Conclusions sur la structure*

L'oxydation, l'examen des spectres ultra-violets et infrarouges nous permettent de conclure à un enchaînement des deux noyaux en position méso. La saturation des positions méso est aussi en accord avec la non fluorescence des deux isomères. Ceci est encore confirmé par la décomposition thermique de ces composés; nous verrons, en effet, un peu plus loin, qu'elle donne naissance, dans les deux cas, à un mélange équimoléculaire de cyano-9-anthracène et de cyano-9-dihydro-9-10-anthracène.

Les considérations sur la structure des produits A et B, et le mécanisme qui explique leur formation (voir p. 39) nous amènent à conclure que l'on a affaire à deux stéréoisomères correspondant à une formule qui ne peut être que celle indiquée ci-dessous :



Dicyano-10-10' tétrahydro-9-9'-10-10' dianthranyle-9-9'.

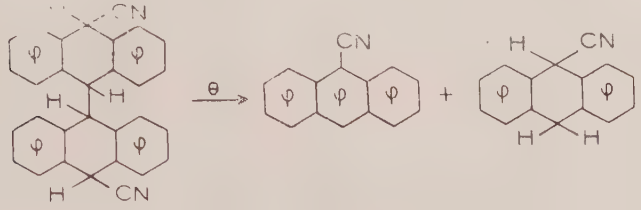
Si l'on suppose coplanaires les deux noyaux dihydro-anthracéniques, il ne peut exister que deux stéréoisomères. En réalité, la construction dans l'espace montre que trois structures doivent être envisagées.

D. — Décomposition thermique.

1° *Dérivés A et B*

Les dérivés A et B conduisent à des résultats identiques. Par fusion et refroidissement, ils donnent un solide jaune qui commence à fondre aux environs de 105°; sa transformation totale en liquide a lieu au-dessous du point de fusion du cyano-9-anthracène. Par cristallisation fractionnée, on isole deux quantités sensiblement égales de cyano-9-anthracène jaune et d'un produit blanc inconnu, plus soluble, qui a été identifié comme étant le cyano-9-dihydro-9-10-anthracène. En

effet, sa solubilité, sa couleur, son point de fusion, par comparaison avec le cyano-9-anthracène, font penser à un dérivé dihydro-anthracénique; l'analyse et sa déshydrogénation confirment cette structure. L'obtention de ce composé par une voie différente paraît difficile, sinon impossible.



2° *Partie expérimentale*

a) *Préparation du cyano-9-dihydro-9-10-anthracène.* — 2 g de produit B sont maintenus en fusion pendant deux à trois minutes. Après refroidissement, le produit jaune obtenu est cristallisé dans le méthanol. On isole ainsi aisément :

0,8 g de cyano-9-anthracène, F = 174°;
1,2 g d'un mélange de cristaux jaunes et blancs.

Le fractionnement de cette partie est difficile. Une série de cristallisations dans l'éther de pétrole donne des résultats satisfaisants qui sont heureusement complétés par un triage des cristaux à la pince.

On fractionne ainsi :

0,2 g de cyano-9-anthracène (jaune);
0,9 g de cristaux blancs, F = 112°.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{15}H_{11}N$ (p. 100)
C	87,87	87,80
H	5,49	5,36
N	6,82	6,83

Des résultats identiques ont été obtenus par pyrolyse du composé, F = 334-335°, et par l'épreuve du mélange des produits, F = 112°, on ne constate pas d'abaissement dans le point de fusion.

b) *Déshydrogénation du cyano-9-dihydro-9-10-anthracène.* — 0,3 g du dérivé, F = 112°, sont maintenus à 200° pendant

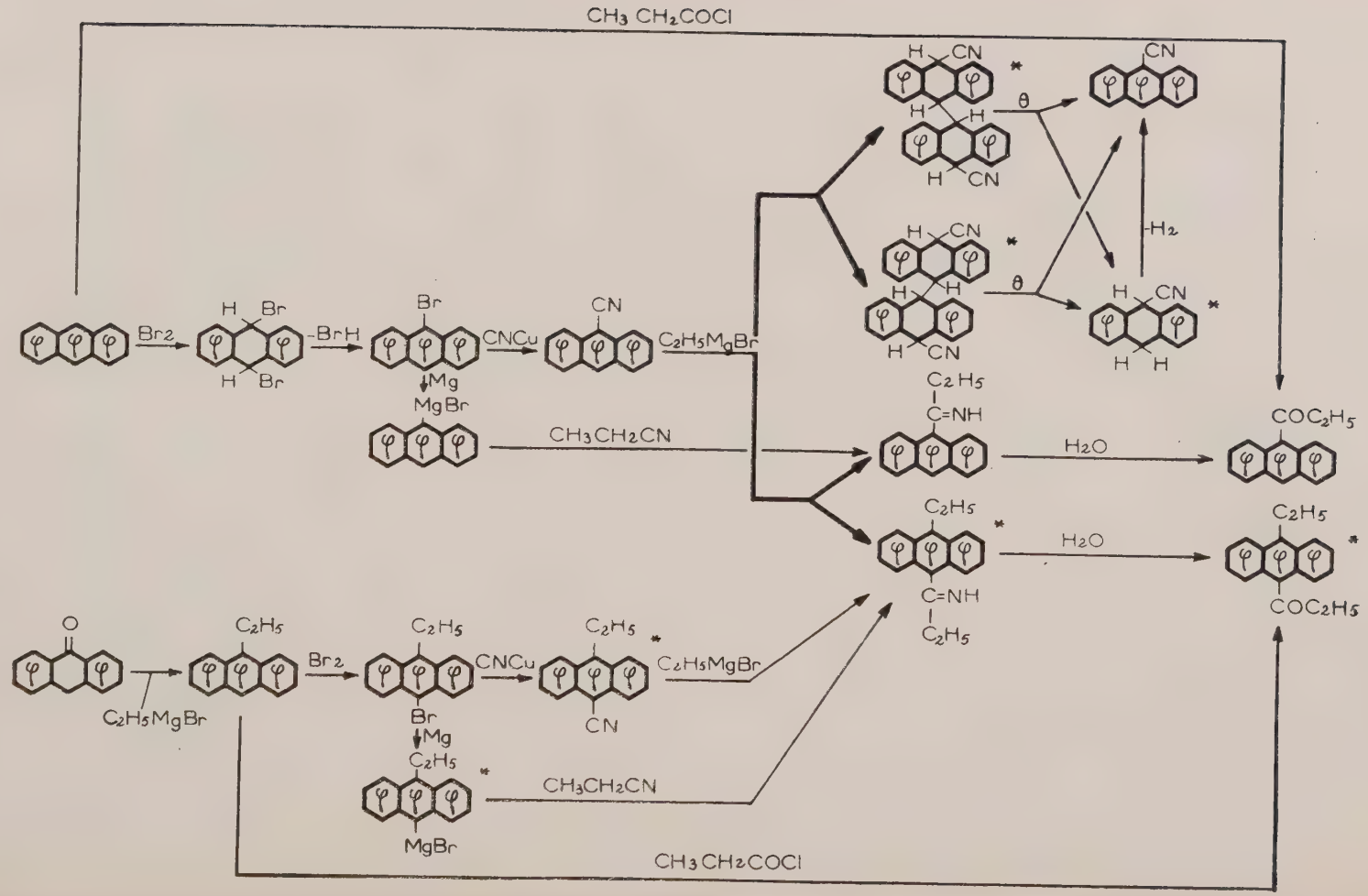

CH3 CH2COCl
Br2
-BrH
CNCu
C2H5MgBr
Mg
MgBr
CH3CH2CN
H2O
COC2H5
C=NH
-H2
θ
O
CH3CH2COCl

FIG. 1.

quinze minutes avec 0,1 g de soufre. On ajoute ensuite quelques grains de zinc et on chauffe à nouveau pendant trente minutes.

Par extraction à l'éther, on sépare 0,2 g de cyano-9-anthracène. Rendement : 66 p. 100.

La décomposition thermique des dihydrodimères A et B permet de préparer le cyano - 9 - dihydro - 9 - 10 - anthracène, inconnu jusqu'à ce jour, et elle confirme la constitution des dihydrodimères.

La figure 1, p. 30, résume les résultats décrits dans le chapitre premier. Les deux formules développées n'ont d'autre prétention que d'indiquer la présence de deux stéréoisomères. Les astéristiques signalent les produits obtenus pour la première fois.

CHAPITRE II

ACTION DE DIVERS ORGANOMAGNÉSIENS MIXTES SUR LE CYANO-9-ANTHRACÈNE

Nous avons vu qu'au cours de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur le cyano-9-anthracène, il se formait un mélange de dihydrodimères stéréoisomères. Nous nous sommes demandé si tous les organomagnésiens mixtes conduisaient à une telle dihydrodimérisation. Nous avons donc essayé l'action sur le cyano-9-anthracène de six réactifs de GRIGNARD. On constate que quatre d'entre eux provoquent également la dihydrodimérisation alors que les deux autres donnent une réaction normale.

Nous envisagerons en premier lieu les organomagnésiens qui conduisent à des réactions anormales, c'est-à-dire : bromure de propyl-, bromure de butyl-, bromure d'heptyl-, chlorure de β-phényléthylmagnésium, puis ceux qui donnent une réaction normale : iodure de méthyl-, bromure de phénylmagnésium.

I. — MAGNÉSIENS DONNANT UNE RÉACTION ANORMALE

A. — BROMURE DE PROPYLMAGNÉSIUM

C_3H_7Br	18,5 g
Mg	3,6 g
Cyano-9-anthracène	10 » g

On isole :

1° *Produits neutres* ..... 4,9 g

Par cristallisation dans le benzène, on sépare :

a) Produit F = 334-335° (A)..... 2,2 g
b) Produit F = 305-310° (B)..... 0,8 g
c) Produit F < 305° ..... 1,4 g

2° *Cyano-9-anthracène* ..... 0,1 g

3° *Chlorhydrate cristallisé non hygroscopique,* F = 208° ..... 0,5 g

4° *Chlorhydrate hygroscopique* ..... 5 » g

Dans cette réaction, nous constatons la grande proportion de composé A.

Analyses :

1° *Produits A et B :*

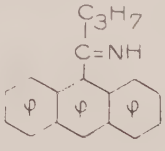
	Trouvé A (p. 100)	Trouvé B (p. 100)	Calculé pour $C_{30}H_{20}N_2$ (p. 100)
C	88,02	88,21	88,23
H	5,13	4,98	4,90
N	6,79	6,90	6,86

2° *Chlorhydrate cristallisé :*

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{18}H_{18}NCl$ (p. 100)
N	4,94	4,94
Cl	12,50	12,52

Remarques :

1° Par action du butane nitrile sur le magnésien du bromo-9-anthracène, on obtient le même chlorhydrate non



hygroscopique. Le composé basique formé en faible proportion au cours de l'action du bromure de propyl-magnésium sur le cyano-9-anthracène est donc le produit normal de la réaction, c'est-à-dire l'(imino-9_1-butyl)-9-anthracène.

2° L'hydrolyse du chlorhydrate non hygroscopique conduit à un dérivé huileux, probablement la cétone correspondante : le butylone-9_1-anthracène. Nous ne l'avons pas caractérisée, car les cétones anthracéniques juxtanucléaires ne donnent pas de dérivés cristallisés avec les réactifs usuels (hydroxylamine, semicarbazide).

3° Nous n'avons pas identifié le chlorhydrate hygroscopique mais, par analogie avec les résultats exposés dans le chapitre premier, il paraît vraisemblable qu'il s'agit du chlorhydrate du propyl-9-(imino-10_1-butyl)-10-anthracène.

B. — Bromure de butylmagnésium

C_4H_9Br	20,6 g
Mg	3,6 g
Cyano-9-anthracène	10 » g

On isole :

1° *Produits neutres* ..... 6,1 g

Par cristallisation dans le benzène, on sépare successivement :

a) Produit F = 334-335° (A) ..... 2,35 g
b) Produit F = 305-310° (B) ..... 0,4 g
c) Produit F < 305° ..... 3 » g

2° *Cyano-9-anthracène* ..... 0,2 g

3° *Chlorhydrate cristallisé non hygroscopique,* F = 195° ..... 0,4 g

4° *Chlorhydrate hygroscopique* ..... 3,5 g

Nous remarquons, ici également, la forte proportion de composé A.

Analyses :

1° *Produits A et B :*

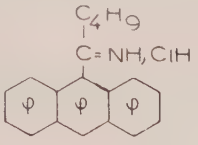
	Trouvé		
	A (p. 100)	B (p. 100)	Calculé pour $C_{30}H_{20}N_2$ (p. 100)
C	88,48	87,96	88,23
H	5,08	4,92	4,90
N	6,76	7,05	6,86

2° *Chlorhydrate cristallisé :*

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{19}H_{20}NCl$ (p. 100)
N	4,70	4,66
Cl	11,83	11,93

Remarques :

1° Le chlorhydrate non hygroscopique n'a pas été hydrolysé. Toutefois, les résultats de l'analyse concordent bien avec le produit attendu, c'est-à-dire le chlorhydrate de l'(imino-9_1-pentyl)-9-anthracène.



2° Le chlorhydrate hygroscopique n'a pas été identifié mais, suivant les résultats antérieurs, il correspond vraisemblablement au chlorhydrate du butyl-9 (imino-10_1-pentyl)-10-anthracène.

C. — Bromure d'heptylmagnésium

Dans les opérations précédentes, le carbure éthylénique qui prend naissance est gazeux et nous avons pensé le caractériser au moyen de son dérivé dibromé. Cependant, nous avons trouvé plus aisé de préparer ce composé dihalogéné à partir d'un carbure éthylénique liquide. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi comme réactif le bromure d'heptylmagnésium qui peut donner l'heptène.

De plus, pour séparer facilement le mélange carbure saturé, carbure éthylénique du solvant utilisé, la condensation sera effectuée dans l'éther.

$C_7H_{15}Br$	27 » g
Mg	3,6 g
Cyano-9-anthracène	10 » g dans 300 cm³ d'éther.

Chauffer au reflux pendant sept heures.

Après hydrolyse, on isole :

1° *Produits neutres* ..... 7,3 g

Par cristallisation dans le benzène, on sépare :

a) Produit F = 334-335° ..... 0,35 g
b) Produit F = 305-310° ..... 3,85 g
c) Produit F < 305° ..... 2,7 g

2° *Solution éthérée.* — On constate qu'elle ne précipite pas par addition d'éther chlorhydrique; il ne s'est donc pas formé d'imine.

Eliminer l'éther puis distiller une fraction, Eb = 90-100°, contenant de l'heptane et de l'heptène.

Le résidu est constitué par 1,7 g de cyano-9-anthracène.

L'heptane provient de :

L'hydrolyse du magnésien en excès,

— La réaction elle-même, par comparaison avec l'action du bromure d'éthylmagnésium.

Caractérisation de l'heptène. — Dans le mélange des hydrocarbures on ajoute goutte à goutte, à température ordinaire, du brome qui se décolore rapidement. Quand, après une dernière goutte, le milieu reste légèrement coloré, on arrête cette addition. La solution est lavée et séchée sur sulfate de sodium.

Par distillation sous vide, on élimine facilement l'heptane et on recueille 3 g d'un liquide incolore (Eb = 95-110° sous 15 mm).

Eb. du dibromo-1-2-heptane : 105-107° sous 15 mm [11].

Sur la fraction redistillée (Eb = 103-107° sous 15 mm), on effectue un dosage d'halogène.

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_7H_{14}Br_2$ (p. 100)
Br	61,52	62,01

D. — Chlorure de β-phényléthylmagnésium

$C_6H_5CH_2CH_2Cl$ ..... 10,5 g
Mg en excès ..... 2 » g
Cyano-9-anthracène ..... 5 » g dans 75 cm³ de benzène.

Chauffer pendant trois heures au reflux du benzène.

Après hydrolyse, éliminer le benzène et recristalliser dans l'éther. On isole :

1° *Produits neutres* ..... 3,25 g

Par cristallisation dans le benzène, on sépare :

a) Produit F = 334-335° ..... 0,15 g
b) Produit F = 305-310° ..... 1,3 g
c) Produit F < 305° ..... 0,75 g
d) Le résidu est du cyano-9-anthracène.

2° *Cyano-9-anthracène* ..... 0,6 g

3° *0,9 g de chlorhydrate* qui, dissous dans l'acétone, donnent :

a) 0,35 g de chlorhydrate cristallisé;
b) Un résidu huileux.

II. — MAGNÉSIENS DONNANT UNE RÉACTION NORMALE

A. — Iodure de méthylmagnésium

CH_3I ..... 21,3 g
Mg ..... 3,6 g
Cyano-9-anthracène .... 10 » g dans 150 cm^3 de benzène.

Chauffer pendant sept heures au reflux du benzène.

On hydrolyse puis élimine le benzène. Le résidu est dissous dans l'éther. On sépare :

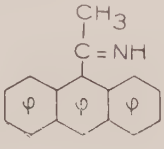
a) 1,4 g de cyano-9-anthracène.

b) Par addition d'éther chlorhydrique, il précipite 8,6 g de chlorhydrate, insoluble dans l'éther et le benzène, soluble dans l'alcool. F = 275° avec décomposition.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{16}H_{14}NCl$ (p. 100)
Cl	13,92	13,89

Etant donné qu'on retrouve une quantité assez importante de cyano-9-anthracène, on peut conclure à une réaction nor-



male qui conduit pratiquement à un seul dérivé : l'(imino-9$_1$-éthyl)-9-anthracène. Rendement : 68 p. 100.

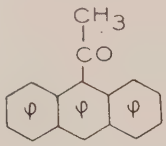
En effet, l'hydrolyse du chlorhydrate donne la cétone correspondante.

Hydrolyse du chlorhydrate. — L'hydrolyse est effectuée dans une bombe.

1° Chlorhydrate	0,5 g
ClH	1 cm^3
Eau	45 cm^3

Maintenir pendant huit heures à 150°.

Extraire à l'éther, puis éliminer ce dernier et cristalliser le résidu dans l'alcool. On obtient 0,2 g d'éthylone-9-anthracène, F = 76°. Rendement : 46 p. 100.



Cette cétone a pu être préparée suivant la méthode de Friedel et Crafts (voir deuxième partie, p. 62).

2° Si on maintient le mélange à 150° pendant quarante-cinq heures, on obtient un rendement de 58 p. 100.

Remarque :

La condensation du cyano-9-anthracène avec le bromure de méthylmagnésium conduit aussi seulement à l'imine attendue. Donc la nature de l'halogène ne paraît pas influer sur le cours de la réaction.

B. — Bromure de phénylmagnésium

L'action du bromure de phénylmagnésium sur le cyano-9-anthracène a été étudiée par Bachmann et Kloetzel [2] qui obtiennent l'imine avec un rendement de 92 p. 100.

Nous avons repris cette étude en nous plaçant dans les conditions : trois molécules de magnésien pour une de nitrile. On ne trouve pas de dihydrodimère.

L'hydrolyse du chlorhydrate d'imine donne le benzylone-9-anthracène. F = 145-146°. Rendement : 92 p. 100.

La réaction du bromure de phénylmagnésium sur le cyano-9-anthracène est donc normale.

CHAPITRE III

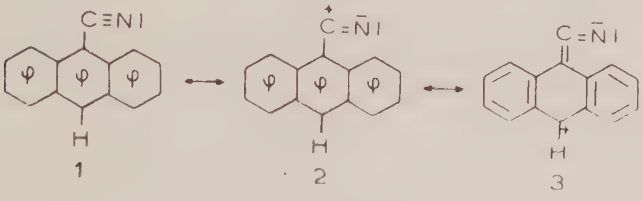
MÉCANISME DES RÉACTIONS

Il est tout d'abord nécessaire d'envisager la répartition électronique dans le cyano-9-anthracène à *l'état fondamental*.

On sait que dans les nitriles les molécules sont partiellement polarisées, ce que l'on exprime en disant que la structure réelle procède essentiellement des deux formules limites :

$$R-C\equiv N \longleftrightarrow R-\overset{+}{C}=\overset{--}{N}$$

Il doit en être ainsi pour le cyano-9-anthracène (structures 1 et 2). Mais on ne peut négliger ici la conjugaison du $-C\equiv N$ avec le noyau anthracénique, schématisée par la structure 3. Le « poids » de cette structure est certainement considérable du fait de la grandeur de l'indice de valence libre des positions méso de l'anthracène, puisqu'il est admis que le taux de conjugaison totale d'un substituant placé sur une molécule conjuguée doit être d'autant plus grand que ce substituant se trouve attaché à un carbone possédant un plus grand indice de valence libre dans la molécule non substituée [12].

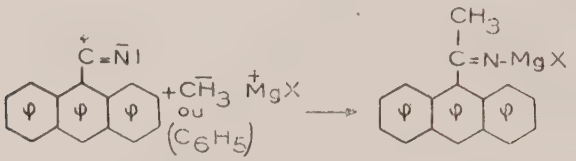


En présence de réactifs, et selon leur nature, la molécule va se polariser suivant 2 ou 3.

Nous avons vu que les organomagnésiens mixtes se divisaient en deux groupes, l'un donnant la réaction classique, l'autre une réaction anormale.

I. — MAGNÉSIENS DONNANT LA RÉACTION CLASSIQUE

Avec les magnésiens méthylique et phénylique, la molécule du cyano-9-anthracène réagit suivant la structure 2.



La raison en est peut-être due à la conjugaison des groupes C_6H_5 ou CH_3 (ici hyperconjugaison) qui stabiliserait le complexe imino-magnésien, alors que dans le cas d'une fixation suivant la structure 3 il n'y a pas de conjugaison possible entre le substituant et le noyau.

II. — MAGNÉSIENS DONNANT UNE RÉACTION ANORMALE

Les autres magnésiens aliphatiques étudiés, ainsi que le chlorure de β-phényléthylmagnésium, conduisent à une réaction anormale.

Cette différence de comportement est peut-être attribuable au fait qu'avec les groupes organiques considérés, l'hyperconjugaison serait pour tous beaucoup plus faible que pour le méthyle. La réaction ne tendra plus à s'effectuer, au moins exclusivement, suivant 2.

Nous avons étudié particulièrement le mécanisme de la réaction magnésienne avec le bromure d'éthylmagnésium. Nous envisagerons successivement :

— Le mécanisme de formation des dihydrodimères,

— Le mécanisme de formation des deux imines.

A. — Mécanisme de formation des dihydrodimères

Nous rappelons que, pendant la réaction magnésienne, on observe un dégagement gazeux. Après balayage par un courant d'azote, l'analyse du mélange montre la présence de quantités

différentes de carbure saturé et de carbure éthylénique. La dismutation et la duplication étant les évolutions classiques des radicaux libres, on peut penser qu'il s'est formé, au cours de la réaction, le radical éthyle qui a donné des proportions inégales d'éthane et d'éthylène, la dismutation étant prépondérante.

On peut donc supposer qu'il y a eu addition du magnésien aux extrémités du système conjugué (addition du type 1-6) I (voir schéma général, p. 42) suivie de l'expulsion du radical $C_2H_5^{\bullet}$. Il reste alors le radical libre II qui, par duplication, donne naissance à III, l'hydrolyse conduisant à IV; celui-ci, instable, se transpose en V qui apparaît sous deux formes stéréoisomères (A et B), comme il a été vu précédemment.

B. — Mécanisme de formation des deux imines

La formation de l'imine normale IX pourrait s'expliquer par la réaction classique des nitriles rappelés au sujet des magnésiens méthylique et phénylique.

Il est cependant curieux de constater que les proportions des deux imines IX et X paraissent sensiblement identiques quel que soit l'excès de magnésien utilisé.

Aussi, préférons-nous une autre explication qui rendra compte également de la formation de l'imine « anormale » X.

Deux molécules de magnésien s'additionneraient comme indiqué en VI, ce qui correspondrait à une addition en 1-2 et en une deuxième addition en 1-6. A l'hydrolyse, VI donnerait une amine éthylénique, donc instable, VII, qui se transposerait en dérivé dihydroanthracénique, VIII. Celui-ci, au cours du réarrangement, subirait deux évolutions : élimination d'hydrogène ou d'éthane, ce qui conduit respectivement à IX et X.

On met en effet en évidence, dans les gaz d'hydrolyse, une proportion importante d'hydrogène mélangé à l'excès d'éthane issu de l'hydrolyse du magnésien qui n'a pas réagi.

L'hydrolyse étant effectuée toujours dans les mêmes conditions, en particulier de température, puisque l'on opère avec l'eau glacée, ce mécanisme explique que les proportions respectives des deux imines soient toujours sensiblement les mêmes.

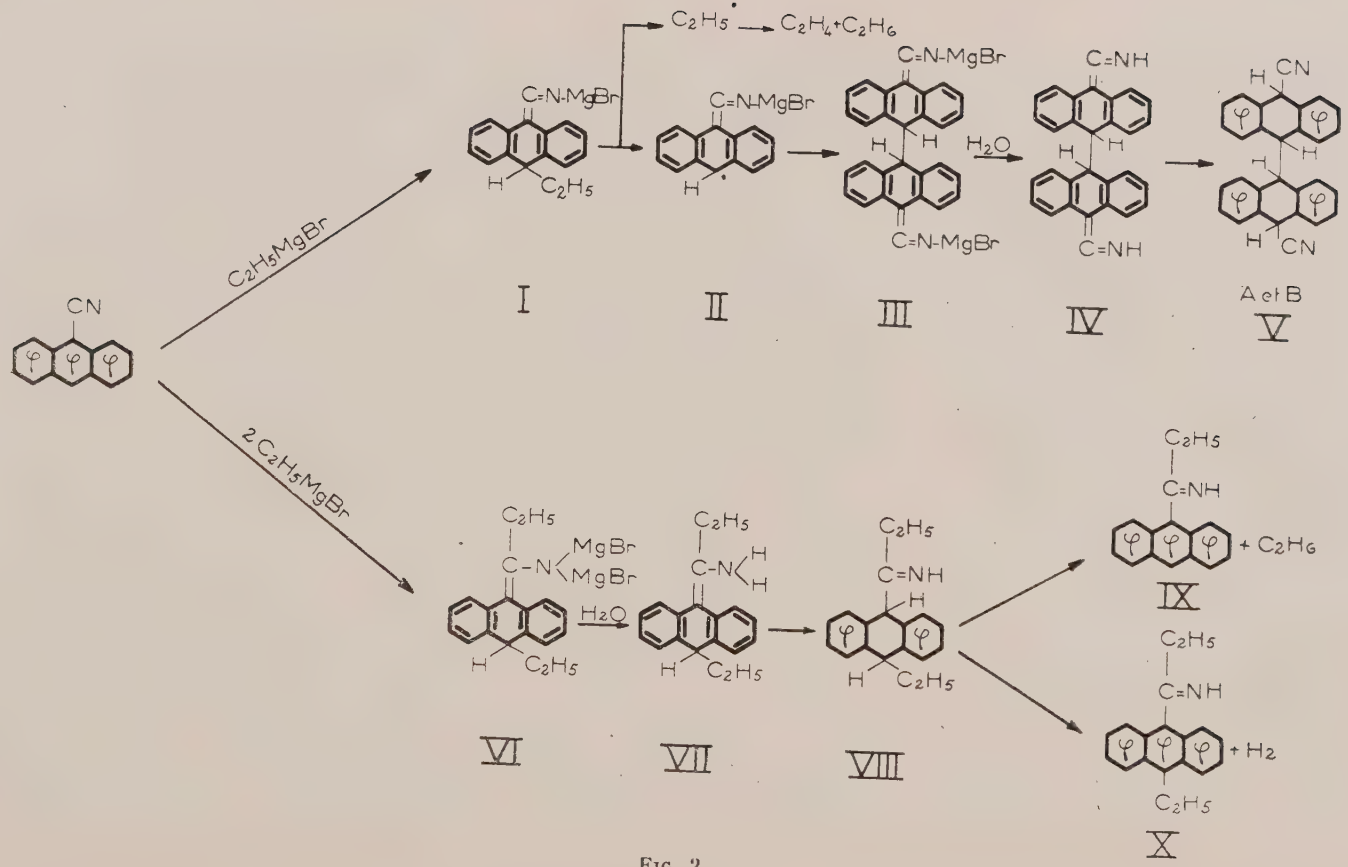

CN
C2H5MgBr
2C2H5MgBr
C2H5· → C2H4+C2H6
C=N-MgBr
C2H5
H2O
C=NH
CN
A et B
I
II
III
IV
V
MgBr
MgBr
VI
VII
VIII
+ C2H6
IX
+ H2
X

FIG. 2.

DEUXIÈME PARTIE

PHOTOPOLYMÉRISATION DES DÉRIVÉS MÉSOANTHRACÉNIQUES

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS SUR LA PHOTOPOLYMÉRISATION

I. — HISTORIQUE

En 1867, Fritzsche [13], exposant à la lumière solaire une solution benzénique d'anthracène, vit apparaître des cristaux blancs insolubles. Il baptisa ce nouveau composé du nom de paraphotène. Plus tard, il a été dénommé paranthracène par Graebe et Liebermann [14], en 1872, et dianthracène par Linebarger [15], en 1892.

Cette transformation s'effectue dans de nombreux solvants : toluène, xylène, éthylbenzène, éthanol, acide acétique, benzoate d'éthyle, bromobenzène, chloroforme (Linebarger [15]), l'anisole ou le phénétole (Luther et Weigert [16]). En exposant ces solutions à la lumière de l'arc électrique ou à celle d'une lampe à vapeur de mercure, la réaction évolue plus rapidement [16]. De même, l'anthracène solide subit cette transformation.

Si la photopolymérisation de l'anthracène a suscité de nombreux travaux, il n'en est pas de même pour ses dérivés.

Dufraisse et Gérard [17] considèrent « que cette propriété est une particularité propre à l'anthracène et aux plus simples de ses dérivés, car elle n'appartient plus à la plupart des dérivés mésosubstitués ». En 1937, à notre connaissance, il n'existait que treize photopolymères anthracéniques.

En 1940, Fieser et Weber [18] obtiennent le photopolymère du triméthyl-1-2-10-anthracène. Mustafa [19], en 1950, prépare le photopolymère du méthylal-9-anthracène. En 1947, Dufraisse et Mathieu [20] synthétisent le premier photo-

TABLEAU I

PHOTOPOLYMÈRES SIGNALÉS AVANT NOTRE TRAVAIL

MONOMÈRE	F° MONOMÈRE	F° PHOTO-POLYMÈRE	AUTEURS
Anthracène	217°	242-244°	ORNDORFF et CAMERON [21]
		244°	GRAEBE et LIEBERMANN [22]
		272-274°	ELBS [23]
		270-280°	LUTHER et WEIGERT [24]
Méthyl-1-anthracène	86°	env. 246°	FISCHER et ZIEGLER [25]
Méthyl-2-anthracène	207°	228-230°	ORNDORFF et MEGRAW [26]
Chloro-1-anthracène	81-82°	235°	FISCHER et ZIEGLER [25]
Chloro-1-méthyl-4-anthracène	112°	231°	FISCHER et ZIEGLER [25]
Bromo-9-anthracène	100°	274°	FISCHER et ZIEGLER [25]
Chloro-1-bromo-9-anthracène	150°	220°	FISCHER et ZIEGLER [25]
Anthranol	120-150°	260-263°	ORNDORFF et BLISS [27]
Acide anthracène carboxylique-1	246°	294°	WEIGERT et KUMMERER [28]
Acide anthracène carboxylique-2	271-277°	279°	WEIGERT et KUMMERER [28]
Acide anthracène carboxylique-9	213-214 déc.	209-218 déc.	WEIGERT et KUMMERER [28]
Méthyl-9-anthracène	79- 80°	> 250°	WILLEMART [29]
Ethyl-9-anthracène	59- 61°	275°	WILLEMART [29]
Triméthyl-1-2-10-anthracène	88- 90°	222-226°	FIESER et WEBBER [18]
Méthylal-9-anthracène	104-105°	250°	MUSTAFA [19]
Cyano-9-acétoxy-10-anthracène	199-200°	Dépolymérisation vers 150°	DUFRAISSE et MATHIEU [20]

polymère issu d'un dérivé anthracénique mésodisubstitué : le cyano-9-acétoxy-10-anthracène.

Signalons, d'autre part, un dimère obtenu à partir du tétraméthyl-2-3-9-10-anthracène par Fieser et Webber [18]. Nous verrons plus loin que sa structure paraît être différente de celle de tous les autres.

Tous ces photopolymères sont blancs, non fluorescents, peu solubles dans les solvants organiques. Par fusion, ils régénèrent quantitativement le monomère.

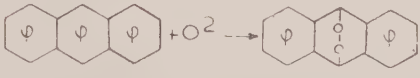
Par suite de leur faible solubilité et leur dépolymérisation dans les solvants à point d'ébullition élevé, la masse moléculaire n'a pu être déterminée que pour les photopolymères d'anthracène, de méthyl - 2 - anthracène, d'acide anthracène caboxylique-9, de méthylal-9-anthracène et d'anthranol.

Dans tous les cas ci-dessus, on trouve une masse moléculaire approximativement double de celle du monomère; il est donc permis de penser que tous les photopolymères anthracéniques sont des dimères, point de vue que nous confirmerons.

Linebarger attribue au dianthracène la formule ci-dessous :

En fait, cette figure ne représente pas la position réelle des deux cycles anthracéniques qui sont superposés. Ceci amène les sommets 9 et 9' d'une part, et 10 et 10' d'autre part, très près l'un de l'autre et réduit l'espace libre autour des sommets méso.

Certains dérivés anthracéniques sont également susceptibles d'une autre réaction photochimique : la photo-oxydation.



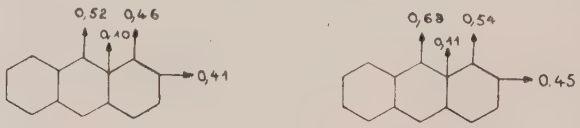
Dufraisse et Gérard [30] ont constaté pour la première fois ce phénomène sur l'anthracène; la photo-oxydation des acènes a fait l'objet d'une étude systématique par Dufraisse et ses élèves.

Photodimérisation et photo-oxydation sont deux propriétés qui intéressent les sommets méso de l'anthracène.

Les mécanismes de ces réactions sont à peu près identiques

comme l'ont indiqué des études de cinétique [31, 32, 33 et 34]. La formation de biradicaux n'a pu être démontrée de façon satisfaisante. Récemment [35], divers auteurs ont cherché à donner une explication à ces deux phénomènes.

Ces réactions ont lieu en général dans un récipient en verre de pyrex. Or, l'anthracène possède deux systèmes de bandes d'absorption (3.800 Å et 2.600 Å), et on admet que la lumière qui traverse les récipients n'excite pratiquement que le premier système de bandes. Sous l'influence de ces radiations lumineuses, la répartition électronique dans la molécule d'anthracène est modifiée. Comme l'indiquent les diagrammes moléculaires représentant la distribution électronique, la valence libre des sommets méso, déjà importante à l'état fondamental, augmente considérablement dans l'état excité, ce qui explique leur forte réactivité.



Etat fondamental. Etat excité.

(Méthode des orbitales moléculaires.)

L'état biradical peut constituer un intermédiaire formé sous l'action de la lumière, au moment de la réaction : il ne serait alors qu'un état excité de la molécule [36].

II. — CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

A. — Constitution

La formule de Linebarger pour le dianthracène ne paraît pas discutable; en effet, elle correspond à un dimère et explique la saturation des sommets méso.

Elle peut être utilisée sans aucun doute dans le cas des photopolymères des dérivés anthracéniques mésosubstitués :

1° Chaque fois que leur masse moléculaire a pu être déterminée par les auteurs précédents et nous-même, elle correspond à un dimère;

2° Les photopolymères sont tous blancs et non fluorescents (saturation des sommets méso).

Quant à la position des substituants, on peut envisager les

structures I ou II. Nous verrons ultérieurement que II paraît plus vraisemblable.

(I)

(II)

B. — Température de fusion

La température de fusion observée constate un fait; en réalité, on ne peut pas dire que c'est le dimère qui fond car il y a toujours, simultanément, dépolymérisation. On doit parler de la température de dépolymérisation et l'on déterminera la température de dépolymérisation instantanée; en effet, par chauffage progressif, le produit est décomposé à une température inférieure.

Les auteurs précédents parlent toujours de point de fusion; nous utiliserons indifféremment les termes : température de dépolymérisation ou point de fusion, en tenant compte des remarques ci-dessus.

L'appréciation de cette température de dépolymérisation (ou de fusion) instantanée dépend évidemment de l'opérateur et le point de fusion ne sera donc qu'approximativement celui qui est signalé.

C. — Appréciation de la stabilité

Nous verrons, au cours de ce travail, que certains dimères se dépolymérisent avec le temps, même à température ordinaire, donc très en dessous du point de fusion du monomère. D'autres, au contraire, sont très stables, et après plusieurs années ne présentent pas de dépolymérisation apparente.

Il nous a semblé que la différence entre les points de fusion du photopolymère et du dimère pouvait, dans une certaine mesure, rendre compte de la stabilité du dimère, tout au moins pour les dérivés d'une même famille.

Ce point de vue est justifié si l'on admet la formule de Linebarger.

En effet, quel que soit le substituant, la symétrie est du même ordre. Si la stabilité des dimères était identique, le rapport point de fusion du monomère/point de fusion du dimère devrait être sensiblement constant. Comme il n'en est rien, nous pouvons penser que les variations de ce rapport mesurent la stabilité des photopolymères.

Ceci n'est qu'une grossière approximation; la stabilité relative des photopolymères serait déterminée avec précision par l'étude de leur vitesse de dépolymérisation en fonction du temps et de la température.

Nous verrons ultérieurement que les conditions d'ordre stérique et d'ordre électronique font varier cette stabilité.

D. — Irradiation

La plupart des photopolymères préparés jusqu'à ce jour étaient obtenus par exposition au soleil des solutions du monomère.

Cette méthode présente plusieurs inconvénients et, en particulier, la variation du rayonnement à chaque instant. Nous avons préféré utiliser une source plus constante et nos réactions ont été effectuées sous l'influence des radiations issues d'une lampe à vapeur de mercure à enveloppe du quartz.

Seules sont efficaces les radiations qui sont absorbées. Nous avons donc étudié les spectres d'absorption dans l'ultra-violet des dérivés anthracéniques susceptibles de se photopolymériser, et constaté que l'absorption varie assez peu avec les substituants [37].

Nous pouvons donc admettre que l'aptitude à la photopolymérisation dépendra essentiellement de la structure des produits considérés, les radiations absorbées étant approximativement les mêmes dans tous les cas.

E. — Nature des substituants

Certains dérivés méso-anthracéniques ne se photopolymérisent pas (par exemple, phényl-9-anthracène, benzylone-9-anthracène). D'autre part, les photopolymères obtenus possèdent des stabilités très différentes.

Afin d'examiner l'influence des effets stérique et électronique sur l'aptitude à la photopolymérisation et sur la stabi-

lité du dimère, nous avons envisagé diverses catégories de substituants et étudié les séries suivantes :

1° *Dérivés monosubstitués en méso :*

- Carbures;
- Dérivés halogénés;
- Cétones;
- Dérivés de l'anthranol;
- Cyano-9-anthracène.

2° *Dérivés mésodisubstitués.* — Nous avons étudié un certain nombre de dérivés disubstitués et nous avons constaté que, parmi eux, seuls quelques-uns se polymérisent :

- Méthyl-9-cyano-10-anthracène;
- Ethyl-9-cyano-10-anthracène;
- Méthyl-9-méthoxy-10-anthracène;
- Méthyl-9-acétoxy-10-anthracène.

III. — TECHNIQUES UTILISÉES

A. — Photopolymérisation

Nous avons vu que les dérivés anthracéniques pouvaient donner des photo-oxydes. La photo-oxydation prend surtout naissance lorsque le dérivé anthracénique est en solution dans le sulfure de carbone à une concentration de l'ordre du millième.

Afin d'éviter cette réaction, nous travaillerons à une concentration d'au moins 1 p. 100 toutes les fois que cela sera possible; divers solvants sont utilisés suivant les cas : benzène, éthanol, méthanol, acétone, tétrahydrofuranne, éther. Nous opérerons généralement à la même concentration et la durée d'irradiation sera de vingt-quatre heures.

Excepté quelques cas précis, la photopolymérisation s'effectuera au reflux du solvant.

Le récipient est un ballon de quartz mais on peut également employer un ballon en pyrex; les résultats sont à peu près identiques.

Nous avons déjà précisé que le rayonnement est fourni par une lampe à vapeur de mercure à enveloppe de quartz,

B. — Séparation du photopolymère

Le photopolymère étant beaucoup moins soluble que le monomère, sa séparation ne présente aucune difficulté. Il sera en général recristallisé dans le benzène.

C. — Masse moléculaire

Nous avons déterminé la masse moléculaire de quelques photopolymères dont la solubilité est suffisante pour obtenir des résultats auxquels on puisse attribuer une certaine valeur.

En effet, solubilité et dépolymérisation sont deux facteurs qui ne permettent pas un grand choix de solvants. Les mesures sont faites avec l'ébullioscope différentiel de Swietoslawsky [38].

Avec des photopolymères relativement solubles (1 p. 100 dans le benzène à 80°), la variation de température d'ébullition entre le solvant et la solution est de l'ordre de 6/100 de degré. En conséquence, les résultats obtenus ne sont pas précis mais conviennent cependant, puisqu'on désire seulement connaître une masse moléculaire approchée afin de déterminer le degré de polymérisation.

Quel que soit le solvant utilisé, on effectue un essai à blanc. En effet, pour chaque solvant, malgré de longues purifications, on trouve toujours une légère différence entre la température d'ébullition du liquide et la température de sa vapeur. Cet écart provient probablement d'un phénomène de surchauffe difficile à éviter; en utilisant un autre appareil du même genre, et avec les mêmes solvants, on obtient également un léger écart mais différent du premier.

La valeur de cet écart (1 à 4 centièmes de degré) est retranchée de la variation de température observée avec la solution du photopolymère.

Le Δt indiqué pour chaque détermination de masse moléculaire sera la moyenne de quinze mesures.

CHAPITRE II

PHOTOPOLYMÉRISATION DES DÉRIVÉS MÉSOANTHRACÉNIQUES MONOSUBSTITUÉS

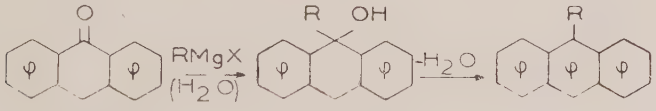
I. — PHOTOPOLYMÉRISATION DES CARBURES MÉSOANTHRACÉNIQUES

Comme nous l'avons indiqué, Willemart [28] a préparé les photopolymères des méthyl-9- et éthyl-9-anthracènes, mais n'a pu déterminer leur masse moléculaire.

Nous avons repris la préparation de ces dérivés afin de les comparer avec les nouveaux photopolymères que nous avons obtenus.

On utilisera dans tous les cas la méthode de Krollpeiffer et Branscheid [39] pour synthétiser les divers carbures méso-anthracéniques étudiés.

L'action d'un magnésien en excès (trois molécules) sur l'anthrone (une molécule) conduit à un alcool instable qui, par perte d'une molécule d'eau, donne un carbure anthracénique.



Quelques-uns des carbures anthracéniques monosubstitués en méso ont déjà été signalés. Les auteurs ne donnent pas les rendements mais indiquent qu'ils varient avec la nature du magnésien prenant part à la réaction.

A. — Méthyl-9-anthracène. R = — CH_3

1° *Préparation.* — A l'iodure de méthylmagnésium, préparé à partir de 127,8 g d'iodure de méthyle et 21,6 g de magnésium, et refroidi à 0°, on ajoute, en agitant, une suspension de 58,2 g d'anthrone dans l'éther anhydre. A chaque addition le milieu passe du jaune verdâtre au rouge. On porte ensuite la solution éthérée pendant une heure au reflux puis on distille le solvant; le résidu est maintenu une heure au bain-marie bouillant. Après refroidissement, on hydrolyse par un mélange eau glacée et chlorure d'ammonium.

Le méthyl-9-anthracène extrait à l'éther est recristallisé plusieurs fois, alternativement dans l'éther et le méthanol, afin d'éliminer les produits secondaires qui ont pris naissance.

On obtient finalement 34 g d'aiguilles jaune verdâtre. Le point de fusion (F = 79-80°) est identique à celui donné par Krollpeiffer et Branscheid [39]. Rendement : 59 p. 100.

2° *Photopolymère.* — Willemart [29, 40] polymérise le méthyl-9-anthracène en solution dans l'éther et trouve un point de fusion supérieur à 250°.

En irradiant pendant vingt-quatre heures une solution de 4 g de carbure dans 80 cm^3 de méthanol, il se sépare 2 g d'un produit blanc qui, recristallisé dans le benzène, fond vers 300°. Rendement : 50 p. 100.

B. — Ethyl-9-anthracène. R = — C_2H_5

1° *Préparation :*

C_2H_5Br	98,1 g
Mg	21,6 g
Anthrone	58,2 g

On obtient 46 g de plaquettes blanches, F = 59°. Rendement : 75 p. 100.

Divers auteurs donnent : F = 59 à 61°.

2° *Photopolymère.* — Willemart opère en solution dans l'éther et indique F = 275°.

Nous avons réalisé la photopolymérisation dans deux solvants :

a) 4 g d'éthyl-9-anthracène dans 80 cm^3 de méthanol irra-

diés pendant vingt-quatre heures donnent 2,1 g de photopolymère. F vers 280°. Rendement : 52,5 p. 100.

b) 1 g de monomère dans le benzène avec la même durée d'irration conduit à 0,5 g de photopolymère. Rendement : 50 p. 100.

C. — Propyl-9-anthracène. R = — C_3H_7

1° *Préparation :*

C_3H_7Br	36,9 g
Mg	7,2 g
Anthrone	19,4 g

On sépare 10,2 g de propyl-9-anthracène blanc. F = 68-69°. Rendement : 47 p. 100.

Sieglitz et Marx [41] signalent : F = 69-70°.

2° *Photopolymère.* — En irradiant 4 g de monomère en solution dans 80 cm³ de méthanol pendant vingt-quatre heures, on obtient 2 g de photopolymère. F vers 250° [42]. Rendement : 50 p. 100.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{34}H_{32}$ (p. 100)
C	92,46	92,72
H	7,18	7,27

D. — Isopropyl-9-anthracène. R = — $CH(CH_3)_2$

1° *Préparation :*

$(CH_3)_2CHBr$	36,9 g
Mg	7,2 g
Anthrone	19,4 g

On obtient 4,6 g de produit blanc, F = 75-76°. Rendement : 21 p. 100.

De Barry-Barnett et Matthews indiquent : F = 76° [43].

2° *Photopolymère.* — Une solution de 0,5 g d'isopropyl-9-anthracène dans 40 cm³ de méthanol irradiée pendant vingt-quatre heures donne 0,24 g de photopolymère. F vers 277° [42]. Rendement : 48 p. 100.

E. — Butyl-9-anthracène. R = — C_4H_9

1° *Préparation :*

C_4H_9Br	41,1 g
Mg	7,2 g
Anthrone	19,4 g

On isole 7,2 g de produit blanc. F = 48-49°. Rendement : 30 p. 100.

Sieglitz et Marx signalent : F = 49-50°.

2° *Photopolymère.* — Une solution de 4 g de butyl-9-anthracène dans 80 cm^3 d'alcool méthylique, irradiée pendant vingt-quatre heures, laisse déposer 2 g de photopolymère. F vers 245° [42]. Rendement : 50 p. 100.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{36}H_{36}$ (p. 100)
C	91,88	92,30
H	7,80	7,69

F. — Phényl-9-anthracène. R = — C_6H_5

1° *Préparation :*

C_6H_5Br	47,1 g
Mg	7,2 g
Anthrone	19,4 g

On obtient ainsi 2,6 g de phényl-9-anthracène. Rendement : 10 p. 100 environ.

Nous avons utilisé la méthode de Krollpeiffer et Branscheid [39], comme dans les cas précédents.

Cependant, une amélioration importante du rendement (50 p. 100) peut être réalisée en opérant suivant les conditions de Dufraisse, Velluz et Mme Velluz [44].

2° *Tentative de photopolymérisation.* — Willemart [29] avait déjà essayé sans succès de photopolymériser le phényl-9-anthracène. Nos tentatives dans l'alcool, le benzène et le tétrahydrofuranne échouèrent également.

G. — Benzyl-9-anthracène. R = — $CH_2C_6H_5$

1° *Préparation :*

$C_6H_5CH_2Cl$	38 » g
Mg en excès	8 » g
Anthrone	19,4 g

On sépare 7,4 g de benzyl-9-anthracène. F = 133°. Rendement : 28 p. 100.

Barnett et Cook [45] indiquent le même point de fusion.

2° *Photopolymère. — a)* 2 g de monomère dissous dans 80 cm^3 de tétrahydrofuranne et irradiés pendant vingt-quatre heures donnent 1,5 g de photopolymère. F. vers 240° [42]. Rendement : 75 p. 100.

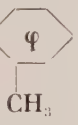
b) Une solution de 1 g de benzyl-9-anthracène dans 80 cm^3 de benzène, irradiée pendant vingt-quatre heures, laisse déposer 0,6 g de photopolymère. Rendement : 60 p. 100.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{42}H_{32}$ (p. 100)
C	93,71	94,03
H	5,97	5,97

Le benzyl-9-anthracène se polymérisant très bien, nous avons cherché à encombrer la molécule; pour cela, on préparera les trois méthylbenzyl-9-anthracènes (ortho, méta, para) non encore signalés.

H. — (Méthyl-9_2-benzyl)-9-anthracène.

R = — CH_2 — 

1° *Préparation :*

Méthyl-1-chlorométhyl-2-benzène	93 g
Mg en excès	20 g
Anthrone	43 g

Par cristallisations successives dans l'alcool, on obtient 16 g

d'un produit blanc, très fluorescent. F = 165°. Rendement : 26 p. 100.

Il est très soluble dans l'éther et le benzène, moyennement dans l'alcool.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{22}H_{18}$ (p. 100)
C	93,40	93,62
H	6,42	6,38

Masse moléculaire :

Ebulliométrie dans le benzène :

C = 1,80 p. 100 k = 2.530 $\Delta t = 0,16°$

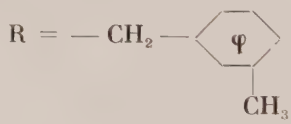
	Trouvée	Théorique
M	284	282

2° *Photopolymère.* — Une solution de 1 g de monomère dans 80 cm^3 de benzène irradiée pendant vingt-quatre heures donne 0,55 g de photopolymère. F vers 255°. Rendement : 55 p. 100.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{44}H_{36}$ (p. 100)
C	93,25	93,62
H	6,38	6,38

I. — (MÉTHYL-9_3-BENZYL)-9-ANTHRACÈNE.



1° *Préparation :*

Méthyl-1-chlorométhyl-3-benzène ..	52 » g
Mg en excès	11,5 g
Anthrone	24 » g

Après cristallisation dans l'alcool méthylique, on sépare 15 g d'un produit blanc. F = 76°. Rendement : 24 p. 100.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{22}H_{18}$ (p. 100)
C	93,79	93,62
H	6,39	6,38

Masse moléculaire :

Ebulliométrie dans le benzène :

C = 1,96 p. 100 k = 2.530 $\Delta t = 0,177°$

	Trouvée	Théorique
M	280	282

2° *Photopolymère.* — 1 g de monomère en solution dans 80 cm^3 de benzène, irradié pendant vingt-quatre heures, donne 0,45 g de polymère. F vers 243°. Rendement : 45 p. 100.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{44}H_{36}$ (p. 100)
C	93,58	93,62
H	6,34	6,38

J. — (MÉTHYL-9$_4$-BENZYL)-9-ANTHRACÈNE.

$R = -CH_2-\langle\varphi\rangle-CH_3$

1° *Préparation :*

Méthyl-1-chlorométhyl-4-benzène	84 g
Mg en excès	18 g
Anthrone	39 g

On obtient, après cristallisation dans l'alcool (solubilité assez faible), 31,5 g de produit jaune clair. F = 122°. Rendement : 55 p. 100.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{22}H_{18}$ (p. 100)
C	93,71	93,62
H	6,34	6,38

Masse moléculaire :

Ebulliométrie dans le benzène :

C = 1,79 p. 100 k = 2.530 $\Delta t = 0°16$

	Trouvée	Théorique
M	281	282

2° *Photopolymère.* — Une solution de 1 g de monomère dans 80 cm³ de benzène irradiée pendant vingt-quatre heures laisse déposer 0,5 g de photopolymère. F vers 245°. Rendement : 50 p. 100.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{44}H_{36}$ (p. 100)
C	93,61	93,62
H	6,54	6,38

K. — Cyclohexyl-9-anthracène. R = — C_6H_{11}

1° *Préparation :*

$C_6H_{11}Br$	97,8 g
Mg	14,4 g
Anthrone	38,8 g

On obtient 15 g de composé blanc. F = 135-136°.

Willemart [46] indique le même point de fusion.

2° *Photopolymère.* — Une solution de 1 g de cyclohexyl-9-anthracène dans 80 cm³ de benzène, irradiée pendant vingt-quatre heures, laisse déposer 0,07 g de photopolymère. F vers 290°. Rendement : 7 p. 100.

Dans le méthanol, le résultat est semblable.

Diverses tentatives dans des solvants variés ne nous ont pas permis d'obtenir de meilleurs rendements.

Résumé des résultats.

a) *Substituants aliphatiques.* — Les cinq dérivés étudiés se polymérisent avec la même facilité (rendements en photopolymère approximativement identiques). On n'observe pas de différence appréciable dans le cas de l'isopropyl-9-anthracène cependant encombré.

b) *Substituants arylaliphatiques.* — Le benzyl-9-anthracène

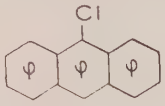
était connu et nous avons préparé les trois méthylbenzyl-9-anthracènes non décrits jusqu'à ce jour.

Les quatre dérivés se polymérisent facilement; les rendements sont du même ordre dans tous les cas.

c) *Substituants cycliques.* — Le phényl-9-anthracène ne se photopolymérise pas; nous avons pu obtenir le photopolymère du cyclohexyl-9-anthracène, mais il est à noter que les rendements sont très mauvais.

II. — PHOTOPOLYMÉRISATION DU CHLORO-9-ANTHRACÈNE

Le photopolymère du bromo-9-anthracène étant connu, nous avons préparé celui du chloro-9-anthracène.



1° *Préparation.* — Il a été obtenu suivant la méthode de Mikhajlov et Promistov [47].

Le mélange de 2 g d'anthracène, 2,8 g de PCl_5 et 25 cm^3 de benzène anhydre est maintenu au reflux pendant une heure; les corps se dissolvent après quelques minutes de chauffage et la solution prend une couleur rouge intense.

Après refroidissement, le filtrat est lavé à l'eau, le solvant distillé et le résidu est dissous dans l'alcool. On isole 1,65 g de chloro-9-anthracène, F = 104-106°; la littérature indique F = 106° [48]. Rendement 69,3 p. 100.

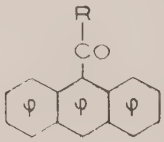
2° *Photopolymère.* — Une solution de 1 g de monomère dans 80 cm^3 d'éther est irradiée pendant vingt-quatre heures. On obtient 0,52 g de photopolymère. F vers 265°. Rendement 52 p. 100.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{28}H_{18}Cl_2$ (p. 100)
Cl	16,20	16,70

Comme le bromo-9-anthracène, le chloro-9-anthracène se polymérise facilement.

III. — PHOTOPOLYMÉRISATION DES CÉTONES MÉSOANTHRACÉNIQUES



On ne connaissait pas de photopolymères préparés à partir des cétones anthracéniques. Seul le benzylone-9-anthracène a été exposé aux radiations lumineuses; on a constaté qu'il ne se polymérise pas, vraisemblablement pour les mêmes raisons que le phényl-9-anthracène.

Nous avons étudié deux cétones :

— L'éthylone-9-anthracène,

— Le propylone-9_1-anthracène.

Ces cétones sont préparées suivant la méthode indiquée par Kacer et Luttringhauss [49].

Afin d'éviter la formation des isomères, en position 1 et 2, on opère de la façon suivante :

A un mélange d'une molécule d'anthracène et de six molécules de chlorure d'acide, dans le benzène, on ajoute lentement, en agitant, deux molécules de chlorure d'aluminium; une coloration rouge apparaît et l'addition du chlorure d'aluminium est fonction de la température qui doit demeurer entre — 5° et 0°. On laisse ensuite réchauffer le mélange pendant une heure jusqu'à 10° sans arrêter l'agitation. Le complexe rouge formé est essoré puis hydrolysé par l'eau glacée. On entraîne les dernières traces de benzène à la vapeur. Le produit brut est ensuite distillé sous vide, recristallisé dans l'éther puis dans l'alcool.

A. — Ethylone-9-anthracène. R = — CH_3

1° *Préparation :*

Anthracène	71 g
CH_3COCl	188 g
Cl_3Al	116 g
Benzène	450 cm^3

On obtient 68 g de produit brut qui sont recristallisés dans l'éther afin d'éliminer l'anthracène. Le résidu est ensuite distillé (Eb = 198-200° sous 1,7 mm). On cristallise le distillat dans l'alcool et on sépare 44 g (rendement : 50 p. 100) de cétone cristallisée, jaune pâle. F = 76°.

Kacer et Luttringhauss donnent F = 80° environ et ne mentionnent pas le rendement.

May et Mosettig [50] signalent leur désaccord avec les auteurs précédents en indiquant F = 74-76°.

2° *Photopolymère.* — 4 g de cétone sont dissous dans 80 cm³ d'alcool et irradiés pendant huit heures. On isole 0,5 g de photopolymère. F vers 285° [51]. Rendement : 12,5 p. 100.

B. — Propylone-9_1-anthracène. R = — C_2H_5

1° *Préparation.* — En opérant dans les mêmes conditions que précédemment, on obtient 42 p. 100 de propylone-9_1-anthracène jaune clair. F = 75°.

May et Mosettig donnent F = 71-75°, tandis que Luttringhauss et Kacer indiquent F = 78°.

2° *Photopolymère.* — *a)* 4 g de monomère dissous dans 80 cm³ d'alcool et irradiés pendant huit heures conduisent à 0,6 g de photopolymère. F vers 260° [51]. Rendement : 15 p. 100.

b) Dans les mêmes conditions, mais avec une lampe plus puissante, on obtient 1,4 g de photopolymère. Rendement : 35 p. 100.

Masse moléculaire. — La solubilité du photopolymère est suffisante pour effectuer une ébulliométrie dans le benzène :

C = 0,934 p. 100 k = 2.530 $\Delta t = 0{,}052°$

	Trouvée	Théorique pour le dimère
M	454	468

Dans ce cas on peut affirmer être en présence d'un dimère.

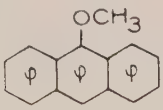
Résumé des résultats. — Contrairement au benzylone-9-anthracène, les deux cétones méso-anthracéniques à chaîne aliphatique que nous avons étudiées se polymérisent. Dans un des deux cas, nous avons déterminé la masse moléculaire du photopolymère avec une bonne approximation; elle correspond à un dimère.

IV. — PHOTOPOLYMÉRISATION DE QUELQUES DÉRIVÉS DE L'ANTHRANOL

Le photopolymère de l'anthranol a été obtenu pour la première fois en 1896 par Orndorff et Bliss [27], par exposition d'une solution benzénique d'anthranol à la lumière solaire pendant plusieurs semaines. Il se formait également des quantités importantes d'anthraquinone par suite de l'oxydation facile de l'anthranol.

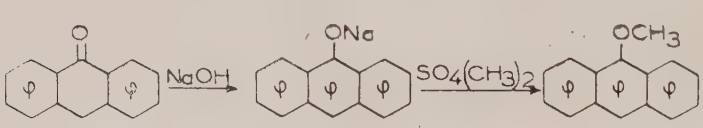
Nous avons travaillé sur des dérivés plus stables, à savoir : le méthoxy-9-anthracène, l'éthoxy-9-anthracène et l'acétoxy-9-anthracène.

A. — Méthoxy-9-anthracène



1° *Préparation.* — Il a été préparé par la méthode de Meyer et Schlösser [52].

En ajoutant 50 cm³ de soude à 20 p. 100 à une solution de 10 g d'anthrone dans 60 cm³ d'alcool à l'ébullition, il apparaît une coloration rouge. On verse ensuite, par petites fractions (opération assez violente), 30 g de sulfate de diméthyle. La coloration disparaît.



Laisser refroidir, noyer, essorer. On porte à l'ébullition le résidu solide pendant un quart d'heure, avec 75 cm³ de soude à 5 p. 100 et 75 cm³ d'hydrosulfite de sodium à 5 p. 100. Après refroidissement, précipiter par l'eau et essorer; recommencer une nouvelle fois le traitement à la soude et à l'hydrosulfite.

Le produit solide isolé est distillé sous 1 mm, puis cristallisé dans l'alcool. On obtient 6 g de méthoxy-9-anthracène blanc. F = 94°. Rendement : 56 p. 100.

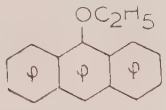
2° *Photopolymère.* — *a)* 1 g de méthoxy-9-anthracène dans 80 cm³ d'éther, irradié pendant vingt-quatre heures, donne 0,35 g de photopolymère. F vers 275° [53]. Rendement : 35 p. 100.

b) 1 g de monomère dans 80 cm³ de benzène est irradié pendant vingt-quatre heures. On sépare 0,5 g de photopolymère. Rendement : 50 p. 100.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{30}H_{24}O_2$ (p. 100)
C	86,73	86,53
H	5,71	5,77

B. — Ethoxy-9-anthracène

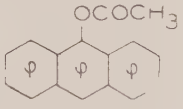


1° *Préparation.* — On utilise la méthode appliquée à la préparation du méthoxy-9-anthracène, en remplaçant le sulfate de méthyle par le sulfate d'éthyle. On obtient ainsi 3 g d'éthoxy-9-anthracène blanc. F = 70-71°.

Meyer et Schlösser indiquent : F = 73°.

2° *Photopolymère.* — Une solution de 0,2 g d'éthoxy-9-anthracène dans 20 cm³ d'éther, irradiée pendant vingt-quatre heures, laisse déposer 0,08 g de photopolymère blanc. F vers 230°. Rendement : 40 p. 100.

C. — Acétoxy-9-anthracène



1° *Préparation.* — On utilisera la méthode préconisée par de Barry-Barnett et Matthews [54].

Un mélange de 5 g d'anthrone, 25 cm³ de pyridine sèche et 5 cm³ d'anhydride acétique est porté au bain-marie pendant une heure et demie. Après refroidissement, on traite par l'eau

puis on cristallise le résidu dans l'éther afin d'éliminer l'anthrone, peu soluble dans ce solvant. On termine par une ou deux cristallisations dans l'alcool.

On isole ainsi 3,8 g de produit jaune clair. F = 134°. Rendement : 63 p. 100.

Les auteurs indiquent : F = 132-134°.

2° *Photopolymère.* — Une solution de 1 g d'acétoxy-9-anthracène dans 200 cm³ de benzène, irradiée pendant vingt-quatre heures, laisse déposer 0,55 g de photopolymère. F vers 280°. Rendement : 55 p. 100.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{32}H_{24}O_4$ (p. 100)
C	80,60	81,35
H	5,06	5,08

Résumé des résultats. — Les trois dérivés de l'anthranol se polymérisent facilement et il ne paraît pas y avoir d'oxydation.

V. — PHOTOPOLYMÉRISATION DU CYANO-9-ANTHRACÈNE

Nous verrons plus loin que le cyano-9-anthracène paraît être le moins stable de tous les dérivés anthracéniques monosubstitués en méso.

Sa photopolymérisation a été étudiée dans divers solvants.

A. — Dans le tétrahydrofuranne

Nous avons déterminé les rendements en sept heures et quatorze heures, pour des concentrations en monomère de 1 à 10 p. 100.

Durée d'irradiation	Concentration en monomère			
	1 p. 100	3 p. 100	5 p. 100	10 p. 100
7 heures	29 p. 100	12 p. 100	7 p. 100	2,5 p. 100
14 —	52 —	27 —	17 —	10,5 —
24 —	»	»	25 —	»

L'examen de ce tableau montre que le rendement est plus élevé si la concentration du monomère est plus faible.

B. — Dans l'acétone

Les expériences dans l'acétone conduisent approximativement aux mêmes résultats que celles dans le tétrahydrofuranne.

C. — Dans le benzène

Notons que, par suite du renouvellement du matériel, nous avons réalisé l'irradiation dans le benzène avec une lampe plus puissante.

Une solution de 4 g de cyano-9-anthracène dans 80 cm^3 de benzène, irradiée pendant vingt-quatre heures, donne 2,8 g de photopolymère. Rendement : 70 p. 100.

La recristallisation est effectuée dans le tétrahydrofuranne, car dans le benzène bouillant la dépolymérisation est importante. F vers 205° [55].

Remarque. — Une solution de cyano-9-anthracène dans le benzène, abandonnée au rayonnement solaire, à température ambiante, laisse déposer au bout de quelques mois le photopolymère avec un rendement quantitatif.

Masse moléculaire. — Par suite de la dépolymérisation facile de ce photopolymère, la détermination de sa masse moléculaire ne peut être effectuée dans des solvants à point d'ébullition élevé; le benzène, par exemple, ne convient pas.

Nous avons choisi le chloroforme, dans lequel la solubilité du photopolymère est suffisante. Au cours de l'ébulliométrie, la solution se colore en jaune, ce qui correspond à une certaine dépolymérisation, ainsi que nous allons voir :

$C = 1{,}076$ p. 100 $\quad k = 3.630 \quad \Delta t = 0{,}113°$

	Trouvée	Théorique pour le dimère
M	341	406

soit un écart de 16 p. 100 par défaut.

On sépare, après la mesure, 85 p. 100 du photopolymère initial, et du cyano-9-anthracène.

Au cours de l'expérience qui demande au moins une heure afin d'obtenir une température homogène dans tout l'appareil, il y a dépolymérisation partielle du photopolymère. Aux

erreurs près, elle correspond à la différence signalée ci-dessus. Nous pouvons donc affirmer être en présence d'un dimère.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{30}H_{18}N_2$ (p. 100)
C	88,76	88,67
H	4,49	4,43
N	6,85	6,89

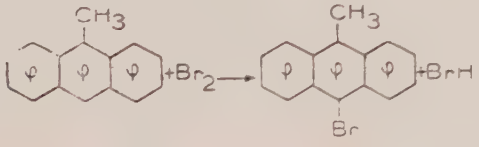
CHAPITRE III

PHOTOPOLYMÉRISATION DES DÉRIVÉS MÉSOANTHRACÉNIQUES DISUBSTITUÉS

I. — MÉTHYL-9-CYANO-10-ANTHRACÈNE

Ce composé n'étant pas connu, nous l'avons préparé à partir du méthyl-9-bromo-10-anthracène (F = 173°) obtenu par Barnett et Matthews [43]. Nous donnerons rapidement le mode opératoire utilisé pour la synthèse de ce dérivé halogéné, car les auteurs n'ont précisé ni la température de bromuration, ni le rendement.

A. — Préparation du méthyl-9-bromo-10-anthracène

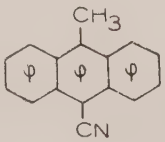


A une solution de 17,6 g de méthyl-9-anthracène dans 80 cm³ de sulfure de carbone, refroidie entre — 25° et — 30°, on ajoute, le plus rapidement possible (une demi-heure à trois quarts d'heure) et en agitant, une solution de 12,8 g de brome dans 40 cm³ de sulfure de carbone. Entraîner ensuite l'acide bromhydrique par un courant de gaz carbonique et distiller le sulfure de carbone sous vide,

Par cristallisation du résidu dans le mélange alcool-benzène, on sépare 16,8 g d'aiguilles jaunes. F = 170-171°. Rendement : 67 p. 100.

Si on opère à température plus élevée ou trop lentement, on obtient surtout des dérivés polybromés et de l'anthraquinone.

B. — Préparation du méthyl-9-cyano-10-anthracène [56]



L'excellente technique appliquée par MM. Calas et Deschamps à la préparation du cyano-9-anthracène ne convient pas dans ce cas; il y a en effet décomposition à peu près totale.

On opère dans la pyridine, selon la méthode indiquée par Bachmann et Kloetzel [2] pour la synthèse du nitrile anthracénique non substitué.

Méthyl-9-bromo-10-anthracène	2,7 g
CNCu anhydre	1 » g.
Pyridine sèche	2 cm^3

On porte le mélange au bain d'huile à 225-230° pendant douze heures. Après refroidissement, on extrait par l'éther et l'ammoniaque diluée. La solution éthérée est ensuite lavée jusqu'à neutralité puis séchée sur carbonate de sodium.

Par cristallisation dans l'éther, on obtient 1,2 g d'aiguilles jaunes (F = 205°), très solubles dans le benzène, moyennement solubles dans l'éther et peu solubles dans l'alcool. Rendement : 56 p. 100.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{16}H_{11}N$ (p. 100)
C	88,66	88,48
H	5,28	5,07
N	6,46	6,45

C. — Photopolymérisation du méthyl-9-cyano-10-anthracène [56]

a) 0,25 g de monomère sont dissous dans 80 cm³ de furanne. Après vingt-quatre heures d'irradiation, on isole 0,1 g d'un mélange de cristaux blancs et jaunes insolubles dans l'éther et le benzène à froid.

b) 0,5 g de monomère sont dissous dans 80 cm³ d'éther et refroidis par une circulation d'eau à l'intérieur du ballon; la température de la solution varie entre 10 et 12°. Après neuf heures d'irradiation, il se sépare 0,2 g d'un produit insoluble, légèrement coloré en jaune. Rendement : 40 p. 100.

Le dérivé fond à peu près au point de fusion du monomère.

Remarques :

1° A une concentration d'environ 1 p. 100, le monomère est soluble dans l'éther avec forte coloration jaune.

2° Le produit isolé est insoluble dans l'éther, même à chaud, et ne colore pas le solvant, à condition que l'ébullition soit de courte durée : environ cinq minutes.

3° Si cette solution éthérée est maintenue à l'ébullition plus longtemps, les cristaux se dissolvent peu à peu avec coloration de la solution, ce qui indique une dépolymérisation partielle.

Dans le benzène à l'ébullition, les cristaux disparaissent en deux ou trois minutes.

Par lavages successifs à température ordinaire avec des solvants variés, et en particulier le benzène, on n'a pas pu enlever cette légère coloration jaune. Il semble qu'elle soit due à des traces de monomère fortement retenues par le produit insoluble.

Analyse :

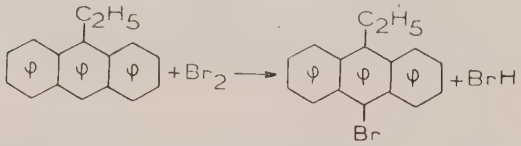
	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{32}H_{22}N_2$ (p. 100)
C	88,11	88,48
H	5,39	5,07
N	6,54	6,45

Du fait de sa quasi-insolubilité à froid et de sa dépolymérisation rapide à chaud, on ne peut faire recristalliser le photopolymère.

II. — ÉTHYL-9-CYANO-10-ANTHRACÈNE

On le prépare à partir de l'éthyl-9-bromo-10-anthracène obtenu par de Barry-Barnett et Matthews [43] ; nous préciserons les conditions expérimentales pour la synthèse de ce composé.

A. — Préparation de l'éthyl-9-bromo-10-anthracène (F = 104°)

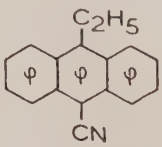


Ethyl-9-anthracène ..... 4,6 g dans 10 cm³ de S_2C
Brome ..... 3,2 g dans 10 cm³ de S_2C

L'addition de la solution sulfocarbonique de brome s'opère en maintenant la température entre — 15 et — 20°.

Par cristallisation dans l'alcool, on sépare 5,2 g d'éthyl-9-bromo-10-anthracène (F = 103-104°) qui, recristallisés dans un mélange alcool-benzène, donnent 4,5 g d'aiguilles jaunes. F = 104°. Rendement : 70 p. 100.

B. — Préparation de l'éthyl-9-cyano-10-anthracène [56]



Ethyl-9-bromo-10-anthracène ..... 2,85 g
CNCu anhydre ..... 1 » g
Pyridine sèche ..... 2 cm³

Chauffer le mélange au bain d'huile à 220-225° pendant huit heures. Par extraction à l'éther et l'ammoniaque, puis plusieurs cristallisations dans l'alcool, on obtient 1,95 g d'éthyl-9-cyano-10-anthracène (F = 135°), sous forme d'aiguilles jaunes très solubles dans l'éther, le benzène, l'acétone,

le furanne, mais peu solubles dans l'alcool à froid. Rendement : 84 p. 100.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{17}H_{13}N$ (p. 100)
C	88,31	88,31
H	5,87	5,62
N	6,14	6,06

C. — Photopolymérisation de l'éthyl-9-cyano-10-anthracène [56]

a) 0,3 g de monomère dans 80 cm³ d'acétone. On irradie pendant vingt-quatre heures. On obtient un mélange de cristaux insolubles blancs et jaunes.

b) 0,5 g dans 80 cm³ de furanne (Eb = 32°). En vingt-quatre heures, on isole 0,2 g de cristaux insolubles, très légèrement jaunes.

c) 0,5 g dans 80 cm³ d'éther. En vingt-quatre heures, on sépare 0,25 g de cristaux très légèrement jaunes.

d) En opérant dans le benzène, on n'obtient pas de photopolymérisation.

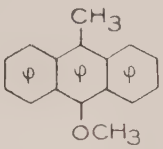
e) 1 g de monomère est dissous dans 80 cm³ d'éther. On irradie pendant neuf heures en maintenant la température intérieure entre 10 et 12°. On obtient 0,9 g de photopolymère blanc, à peu près insoluble dans tous les solvants, qui se dépolymérise instantanément aux environs du point de fusion du monomère. Rendement : 90 p. 100.

Analyse :

L'échantillon analysé n'a pu être purifié par cristallisation.

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{34}H_{26}N_2$ (p. 100)
C	88,19	88,31
H	5,71	5,62
N	6,36	6,06

III. — MÉTHYL-9-MÉTHOXY-10-ANTHRACÈNE



A. — Préparation du méthyl-9-méthoxy-10-anthracène

Il est préparé par la méthode de Meyer et Schlösser [57] qui indiquent : F = 147°.

On porte à ébullition assez vive pendant trois heures et demie un mélange de 12 g d'anthrone, 60 cm³ de potasse à 20 p. 100 et 40 g d'iodure de méthyle. On laisse reposer ensuite pendant quarante-huit heures. Il se dépose un mélange de cristaux et d'huile. La substance cristallisée, libérée de l'anthrone et de l'anthraquinone par deux ébullitions avec de la lessive de soude et de l'hydrosulfite, est cristallisée dans l'éther, puis dans l'alcool. On sépare ainsi le méthyl-9-méthoxy-10-anthracène.

Le rendement est faible, environ 20 p. 100; le point de fusion du produit obtenu est de 144-145° et reste inchangé après plusieurs cristallisations dans divers solvants.

L'huile, après cristallisation dans l'alcool, laisse déposer la diméthylanthrone (F = 95°) qui prend naissance au cours de la réaction.

B. — Photopolymérisation du méthyl-9-méthoxy-10-anthracène [53]

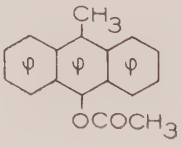
On irradie pendant vingt-quatre heures une solution de 0,4 g de méthyl-9-méthoxy-10-anthracène dans 40 cm³ d'éther. On isole 0,15 g d'un produit blanc qui, recristallisé dans le benzène, fond vers 185°. Rendement : 37,5 p. 100.

Ce photopolymère est stable; on peut très bien le purifier dans le benzène à l'ébullition sans dépolymérisation notable. Cependant, sa trop faible solubilité interdit une ébulliométrie. A température ambiante, sa transformation en monomère paraît à peu près nulle, même après plusieurs mois.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{32}H_{28}O_2$ (p. 100)
C	86,06	86,48
H	6,57	6,30

IV. — MÉTHYL-9-ACÉTOXY-10-ANTHRACÈNE



On prépare le méthyl - 9 - acétoxy - 10 - anthracène [54] (F = 167°) à partir du méthyl-9-méthoxy-10-anthracène par l'intermédiaire de la méthyl-9-anthrone [58] (F = 65°).

A. — Préparation de la méthyl-9-anthrone

Un mélange de 11 g de méthyl-9-méthoxy-10-anthracène dans 75 cm³ d'acide acétique et 5 cm³ d'acide chlorhydrique, est maintenu pendant deux heures à l'ébullition. On verse ensuite le tout sur la glace pilée. Le résidu est essoré et lavé. Après cristallisation dans l'alcool méthylique, on sépare 5,4 g de cristaux jaunes de méthyl-9-anthrone. F = 65°. Rendement : 50 p. 100.

B. — Préparation du méthyl-9-acétoxy-10-anthracène

On maintient au bain-marie à l'ébullition pendant une heure un mélange de 2,5 g de méthyl-9-anthrone, 12 cm³ de pyridine sèche et 2,5 cm³ d'anhydride acétique.

Après réaction, le produit est noyé, essoré et lavé abondamment. Par cristallisation dans l'alcool, on isole 1,6 g de méthyl-9-acétoxy-10-anthracène. F = 166-167°. Rendement : 53 p. 100.

C. — Photopolymérisation du méthyl-9-acétoxy-10-anthracène [59]

a) Une solution de 1 g de méthyl-9-acétoxy-10-anthracène dans 80 cm³ d'éther, irradiée pendant vingt-quatre heures,

laisse déposer 0,20 g de photopolymère. F vers 195°. Rendement : 20 p. 100.

b) Une solution de 0,5 g de monomère dans 80 cm^3 de tétrahydrofuranne, irradiée dans les mêmes conditions, donne 0,08 g de photopolymère. Rendement : 16 p. 100.

Le méthyl-9-acétoxy-10-anthracène paraît donc assez difficile à polymériser.

Analyse :

	Trouvé (p. 100)	Calculé pour $C_{34}H_{28}O_4$ (p. 100)
C	81,47	81,60
H	5,79	5,60

Résumé des résultats sur l'étude des dérivés disubstitués

Nous avons préparé deux dérivés anthracéniques nouveaux : le méthyl-9-cyano-10-anthracène et l'éthyl-9-cyano-10-anthracène dont les photopolymères correspondants sont peu stables.

Le méthyl-9-méthoxy-10-anthracène donne un photoproduit stable.

Le méthyl - 9 - acétoxy - 10 - anthracène conduit à un photopolymère plus stable que les premiers, mais moins stable que le précédent.

CHAPITRE IV

CONDITIONS DE FORMATION ET DE STABILITÉ DES PHOTOPOLYMÈRES

I. — CONDITIONS DE FORMATION DES PHOTOPOLYMÈRES

Au cours de nos travaux, nous avons constaté qu'un certain nombre de dérivés anthracéniques monosubstitués en méso se polymérisaient, alors que d'autres ne se transformaient pas dans les conditions où nous opérions.

Il nous a paru que l'aptitude à la photopolymérisation dépendait d'un double effet, stérique et électronique. De plus, il semble logique de faire intervenir dans la photopolymérisation la stabilité du produit final. C'est donc ce triple point de vue que nous étudierons.

A. — Conditions d'ordre stérique

Nous avons déjà vu que la formule de Linebarger, pour le dianthracène, paraissait la seule admissible. Au point de vue stérique, elle montre que les noyaux s'unissent sans tension importante.

Dans le cas des dérivés monosubstitués, chaque fois que la détermination de la masse moléculaire a été possible, nous avons pu conclure à une dimérisation. Par extension, il est permis de penser que tous ces photopolymères sont des dimères. De ce fait, les deux noyaux anthracéniques sont liés par les sommets méso.

Nous distinguerons deux cas : les dérivés anthracéniques monosubstitués et les disubstitués.

1° *Dérivés monosubstitués*

La liaison par les sommets méso paraît entraîner nécessairement, dans certains cas, la disposition des substituants en 9-10' et non en 9-9'. Ceci est facilement mis en évidence au moyen des modèles moléculaires de Stuart.

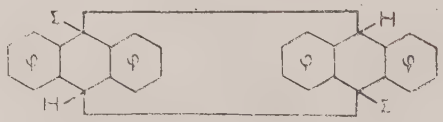
Ainsi, par exemple, on s'aperçoit que, dans le photopolymère du méthyl-9-anthracène, il est difficile d'admettre la présence des deux groupes méthyle, assez encombrants, sur les atomes de carbone adjacents. Une telle disposition amènerait l'allongement de la liaison avec tension, ce qui affaiblirait considérablement cette liaison. De plus, on peut penser que le rapprochement de deux substituants identiques accroîtrait l'instabilité du photoproduit. Nous verrons plus loin que le photopolymère du méthyl-9-anthracène est très stable.

Le photopolymère du bromo-9-anthracène est également très stable, or l'hypothèse des deux atomes de brome voisins allongerait encore davantage la liaison.

Le phénomène est encore plus net dans le cas du cyclohexyl-9-anthracène qui conduit à un photopolymère stable; le groupe cyclohexyle est très encombrant et on ne peut guère admettre la substitution sur les deux carbones adjacents.

Notons cependant que, pour quelques dérivés, il y a possibilité stérique (par exemple CN, OCH_3), mais le rapprochement de deux subtituants identiques paraît peu vraisemblable.

Il nous semble donc raisonnable d'émettre l'hypothèse que les photopolymères possèdent la structure ci-dessous :



La représentation par les modèles moléculaires indiquant l'accolement des sommets méso montre que des substituants comme CH_3 (fig. 3) et Br (fig. 4) trouvent dans ce cas aisément leur place.

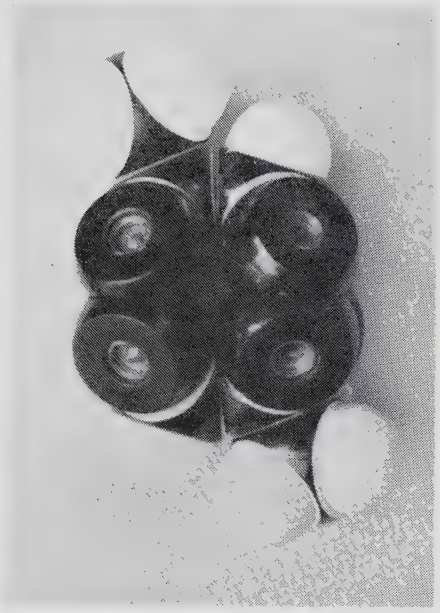


Fig. 3.

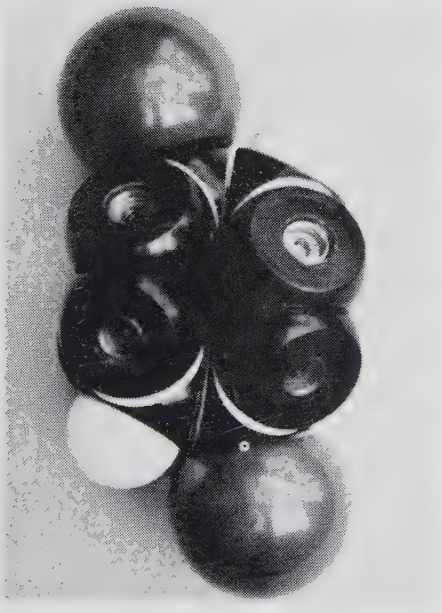


Fig. 4.

2° *Dérivés disubstitués*

Willemart [29], n'ayant pu polymériser le diméthyl-9-10-anthracène et le méthyl-9-éthyl-10-anthracène, concluait : « Il semblerait que la photopolymérisation d'un hydrocarbure anthracénique exigeât au moins la présence d'un atome d'hydrogène sur l'un des sommets méso ».

Nous avons signalé, d'autre part, que Dufraisse et Mathieu avaient obtenu le photopolymère d'un dérivé anthracénique mésodisubstitué : le cyano-9-acétoxy-10-anthracène.

Ces deux résultats peuvent s'expliquer en faisant intervenir le facteur stérique.

En effet, nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'il était difficile d'admettre la fixation de deux groupes méthyle sur les carbones adjacents. Ceci est bien en accord avec le fait que le diméthyl-9-10-anthracène ne se polymérise pas.

Dans le cas du photopolymère de Dufraisse et Mathieu, les deux substituants sont moins encombrants que le méthyle. Le groupe CN est peu volumineux; dans le groupe $OCOCH_3$, l'interposition d'un atome d'oxygène entre les deux carbones (du noyau anthracénique et du CO) entraîne une orientation du groupe $COCH_3$ qui ne s'oppose plus à l'accolement des noyaux anthracéniques. De même, dans le groupe méthoxy, l'oxygène éloigne le méthyle du cycle anthracénique.

Remarque. — Dans l'étude de la racémisation de certains dérivés du diphényle, on montre bien qu'un substituant méthoxy est moins encombrant qu'un méthyle [60].

En tenant compte des résultats ci-dessus, nous avons conservé un groupe méthyle ou éthyle et introduit un second substituant : CN, $OCOCH_3$ et OCH_3. Dans tous les cas, nous avons synthétisé les photopolymères correspondants.

Inversement, chaque fois que la représentation dans l'espace a montré que les substituants s'opposaient à l'accolement des noyaux, nous n'avons pas obtenu le photopolymère : méthyl-9-bromo-10-anthracène, dibromo - 9 - 10 - anthracène, éthyl-9 propylone-10_1-anthracène. Il en est de même dans le cas du méthyl-9-chloro-10-anthracène : cet accolement est possible mais les substituants sont à la limite de l'interférence.

Nous pouvons en définitive admettre la formule suivante qui représentera les photopolymères des dérivés anthracéniques mésodisubstitués.

Nous avons reproduit les noyaux médians des photopolymères du méthyl-9-cyano-10-anthracène (fig. 5) et du méthyl-9-méthoxy-10-anthracène (fig. 6).

En conclusion, le facteur stérique a une influence déterminante sur la possibilité de la photopolymérisation. Il peut être apprécié en se référant aux structures que nous avons proposées pour les photodimères à partir de celle que Linebarger a envisagée pour le dianthracène.

Remarque. — Fieser et Webber [18] signalent que le tétraméthyl-2-3-9-10-anthracène donne un dimère, ce qui paraît en contradiction avec les conclusions ci-dessus.

Mais le produit obtenu par Fieser et Webber, qui redonne le monomère par distillation avec un rendement de 63 p. 100, ne peut être un dérivé du type précédent.

Le monomère, en effet, est coloré en jaune foncé, disent les auteurs, et le photopolymère est décrit comme brun. Si c'était un dérivé « Linebarger », d'après la saturation des sommets méso, il devrait être blanc puisqu'il ne comporte que des noyaux xyléniques isolés.

Notons, de plus, que tous les photopolymères préparés jusqu'ici, donnent intégralement le monomère par décomposition thermique, ce qui n'est pas le cas du produit de Fieser et Webber.

B. — Conditions d'ordre électronique

L'expérience a montré que la condition de possibilité stérique, telle qu'on peut la matérialiser au moyen des modèles moléculaires, est insuffisante pour permettre la photopolymérisation.

Parmi les dérivés monosubstitués, le phényl-9-anthracène et le benzylone-9-anthracène, pour lesquels il y a gêne mais non empêchement stérique, si l'on admet la structure générale dont nous venons de parler, ne se polymérisent pas, alors que le cyclohexyl-9-anthracène qui paraît plus encombré donne un photopolymère.

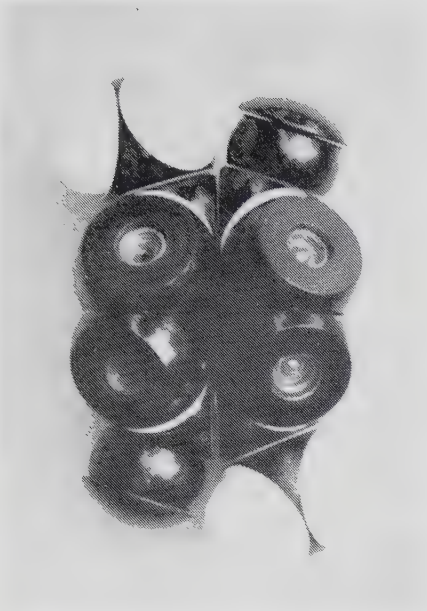


Fig. 5.

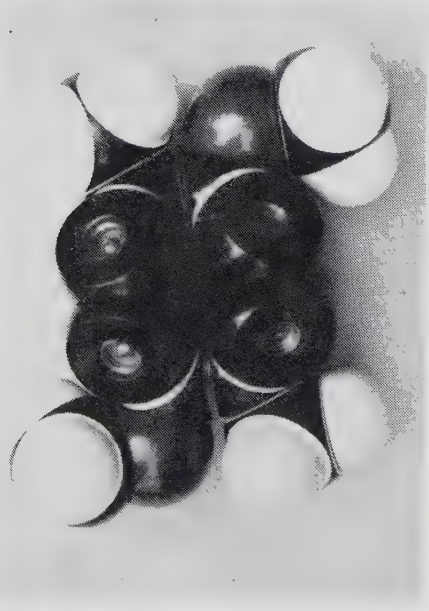


Fig. 6.

Quant aux dérivés disubstitués : dicyano-9-10-anthracène et diméthoxy-9-10-anthracène, ils ne se polymérisent pas; cependant, la condition stérique est réalisée.

Il est donc nécessaire de faire intervenir des considérations d'un autre ordre et d'envisager l'aspect électronique du phénomène.

Nous avons déjà vu que, sous l'influence de l'excitation lumineuse, l'indice de valence libre des sommets méso de l'anthracène, déjà élevé à l'état fondamental, atteint une valeur plus grande. La réactivité de ces sommets devient alors telle qu'il y a dimérisation. On a donc là un mécanisme radicalaire.

La substitution en méso modifie la répartition électronique. En l'absence de résultats quantitatifs, nous essaierons d'envisager le problème au point de vue qualitatif.

Dans le cas de la molécule de benzène, l'introduction d'un substituant entraîne, en particulier, une diminution très importante de l'indice de valence libre sur le carbone substitué et une légère augmentation de cet indice en para. Il est permis de penser que ces résultats peuvent être transposés au cas de l'anthracène, en notant cependant que les différences doivent être beaucoup plus accentuées puisque, ainsi que nous l'avons vu, la conjugaison sur un atome de carbone est d'autant plus forte que l'indice de valence libre est plus élevé en ce point dans la normolécule.

Notons bien qu'il ne s'agit ici que des molécules dans leur état fondamental. Il serait nécessaire de connaître les diagrammes moléculaires à l'état excité mais, même en série benzénique, ceux-ci n'ont été établis que pour un très petit nombre de dérivés : par exemple, le nitrobenzène [61].

En l'absence de résultats concernant les molécules à l'état dynamique, et sous réserve de vérifications ultérieures, il paraît logique de penser que les diagrammes statiques peuvent être employés pour l'étude de la réactivité des dérivés substitués des hydrocarbures complexes, avec cependant plus de précautions que dans le cas des hydrocarbures non substitués ou des hydrocarbures substitués élémentaires [62, 63].

Nous allons envisager successivement le cas des dérivés méso-anthracéniques disubstitués et des composés monosubstitués.

1° *Dérivés disubstitués*

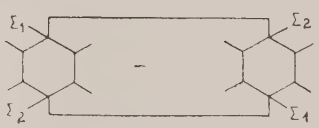
On constate expérimentalement que les méthyl-9 et éthyl-9-cyano-10-anthracènes, ainsi que le méthyl-9-méthoxy-10-anthracène, le méthyl-9-acétoxy-10-anthracène et le cyano-9-acétoxy-10-anthracène se polymérisent. Or, si la conjugaison des groupes OCH_3 et $OCOCH_3$ avec le noyau est peut-être faible, puisqu'il a été montré [64], dans le cas du méthoxy-9-anthracène, que le groupe OCH_3 se trouve dans un plan perpendiculaire au noyau méso de l'anthracène, pour les groupes CH_3 et CN la conjugaison ne peut faire de doute et doit donc entraîner une diminution importante de l'indice de valence libre.

Dans un dérivé disubstitué benzénique tel que l'hydroquinone, les calculs indiquent un indice de valence libre faible sur les deux atomes de carbone substitués [65]. Si, comme on peut le penser, les dérivés méso-anthracéniques disubstitués présentent cette même propriété, il paraît difficile d'admettre que l'excitation lumineuse soit suffisante pour élever l'indice de valence libre à une valeur telle que la photopolymérisation devienne possible. De plus, l'expérience montre que le diméthoxy-9-10-anthracène ne se polymérise pas. Or, l'indice de valence libre en méso est certainement moins diminué que dans les autres dérivés pour la raison indiquée ci-dessus.

Enfin, une polymérisation provoquée par l'augmentation des indices de valence libre paraît incompatible dans plusieurs cas avec la condition de possibilité stérique. En effet, avec deux substituants Σ_1 et Σ_2, les indices de valence libre seront différents sur les atomes de carbone adjacents; la duplication va commencer par l'union des atomes de carbone dont l'indice de valence libre est le plus élevé. On devrait donc avoir des dérivés de structure :

I

alors que la condition stérique implique la structure :

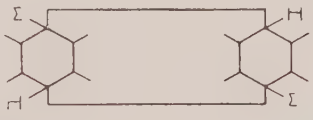
II 

Pour ces raisons, il semble nécessaire d'envisager, non plus un mécanisme radicalaire, mais un mécanisme polaire. La substitution par groupes différents entraîne une dissymétrie des charges et, à ce moment là, la photopolymérisation s'effectuera évidemment comme indiqué en II, l'atome de carbone le plus chargé s'unissant à l'atome de carbone dont la charge est la plus faible.

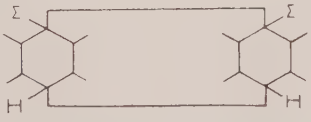
Ceci explique également pourquoi le diméthoxy-9-10-anthracène ne se polymérise pas : le mécanisme polaire n'est pas possible et l'indice de valence libre ne doit pas pouvoir atteindre un niveau suffisant. Ces remarques s'appliquent aussi au diméthyl-9-10-anthracène, mais, dans ce cas, ainsi que nous l'avons signalé, la gêne stérique considérable peut à elle seule expliquer la non polymérisation de ce composé. Il faut d'ailleurs noter que, jusqu'à maintenant, aucun dérivé disubstitué symétrique n'a pu être photopolymérisé; dans tous les cas, l'indice de valence libre doit être trop faible. Le seul composé anthracénique symétrique qui donne un dimère est l'anthracène lui-même, car la valence libre s'élève suffisamment sous l'influence de l'excitation lumineuse.

2° *Dérivés monosubstitués*

Pour la photopolymérisation des dérivés méso-anthracéniques monosubstitués, on peut invoquer également un mécanisme polaire qui justifie la structure :



alors que l'explication par valence libre conduirait à un photopolymère de structure :



incompatible, dans plusieurs cas, avec les considérations d'ordre stérique.

Il reste à expliquer la non photopolymérisation du phényl-9-anthracène et du benzylone-9-anthracène. Par suite des

possibilités de délocalisations des électrons π dans les systèmes considérés, et bien que par exemple, dans le phényl-9-anthracène l'angle d'approche des plans des noyaux benzénique et anthracénique soit supérieur à 57° [66], il semble que l'on puisse admettre que l'excitation lumineuse n'amène pas une localisation électronique suffisante pour permettre la photopolymérisation.

C. — Stabilité du produit final

Dans le chapitre suivant, nous envisagerons la stabilité des photopolymères, et nous verrons qu'elle est très différente, certains photoproduits de dérivés disubstitués étant particulièrement instables.

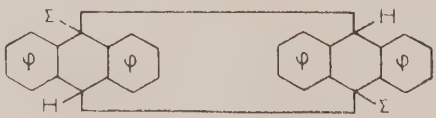
Dans la plupart des cas, il est difficile d'admettre qu'elle conditionne la photopolymérisation puisque, par exemple, le photopolymère de l'éthyl-9-cyano-10-anthracène, bien que peu stable à la température ordinaire, est préparé avec un bon rendement dans l'éther à l'ébullition.

Il faut cependant noter que l'instabilité du produit final pourrait expliquer, à elle seule, pourquoi on n'obtient pas le photopolymère du dicyano-9-10-anthracène, le dimère du cyano-9-anthracène étant déjà assez peu stable.

II. — CONSIDÉRATIONS SUR LA STABILITÉ DES PHOTOPOLYMÈRES

A. — Dérivés monosubstitués

Nous avons déjà vu que la formule la plus vraisemblable, pour les photopolymères, est celle qui répond à la structure ci-dessous :



Dans ces conditions, l'encombrement des substituants ne paraît pas avoir une influence importante sur la stabilité. On constate, en effet, qu'excepté les radicaux phényle et cyclohexyle, les atomes ou groupements d'atomes les plus volumineux trouvent aisément leur place.

TABLEAU II

Composés	Différence approximative entre les températures de fusion du monomère et du polymère ΔT
Anthracène	53-63°
Méthyl-9-anthracène	220°
Ethyl-9-anthracène	220°
Propyl-9-anthracène	180°
Isopropyl-9-anthracène	200°
Butyl-9-anthracène	195°
Benzyl-9-anthracène	107°
(Méthyl-9_2-benzyl)-9-anthracène	90°
(Méthyl-9_3-benzyl)-9-anthracène	167°
(Méthyl-9_4-benzyl)-9-anthracène	123°
Cyclohexyl-9-anthracène	155°
Chloro-9-anthracène	160°
Bromo-9-anthracène	174°
Ethylone-9-anthracène	209°
Propylone-9_1-anthracène	185°
Anthranol	110-140°
Méthoxy-9-anthracène	181°
Ethoxy-9-anthracène	157°
Acétoxy-9-anthracène	146°
Méthylal-9-anthracène	145°
Cyano-9-anthracène	31°
Méthyl-9-cyano-10-anthracène	0°
Ethyl-9-cyano-10-anthracène	0°
Méthyl-9-méthoxy-10-anthracène	38°
Méthyl-9-acétoxy-10-anthracène	28°
Cyano-9-acétoxy-10-anthracène	Dépolymérisation avant point de fusion du monomère.

L'influence du substituant sur les liaisons 9-9' et 10-10' sera donc essentiellement d'ordre électronique. Par suite de la saturation des sommets méso, seul un effet inductif semble devoir être considéré.

Comme nous l'avons vu, la différence de température ΔT (tableau II) entre les points de fusion du monomère et du polymère donne une certaine idée de la stabilité du photoproduit. Les comparaisons paraissent surtout valables pour les dérivés d'une même famille.

1° *Carbures*

a) *Chaîne aliphatique.* — Tous les photopolymères méso-anthracéniques à chaîne aliphatique sont très stables. Les points de fusion des monomères sont voisins et il en est de même pour les dimères : ΔT varie peu, de l'ordre de 200°.

Les groupes aliphatiques saturés étant électropositifs par rapport à l'hydrogène, on peut penser que l'influence du substituant s'exerce dans le sens d'un renforcement de la liaison adjacente.

On remarque que pour deux substituants isomères, propyle ($\Delta T = 180°$) et isopropyle ($\Delta T = 200°$), le photopolymère de l'isopropyl-9-anthracène paraît le plus stable, ce qui est en accord avec l'effet inductif (+ I) plus fort pour l'isopropyle que pour le propyle [67].

b) *Chaîne aliphatique avec un substituant phényle, substitué ou non : dérivés benzyliques.* — La stabilité est plus faible que dans le cas précédent. Les photopolymères des benzyl-9 (méthyl-9_2-benzyl)-9 et (méthyl-9_4-benzyl)-9-anthracènes présentent un ΔT environ deux fois moins élevé (100°) que pour les photopolymères des carbures anthracéniques aliphatiques (200°). Quant au dimère du (méthyl-9_3-benzyl)-9-anthracène, ΔT est plus grand (167°) que pour ses isomères, mais cependant encore nettement inférieur à celui signalé pour les dérivés anthracéniques aliphatiques.

Si on se rapporte au tableau III donnant les constantes de dissociation des acides acétiques substitués, on constate que l'acide phénylacétique est plus fort que l'acide propionique. On en déduit que le phényle exerce un effet inductif plus grand que le groupe méthyle et en sens inverse (— I). Par conséquent, dans les photopolymères à chaîne benzylique, le substituant affaiblit la stabilité de la liaison adjacente.

TABLEAU III

CONSTANTES DE DISSOCIATION DES ACIDES ACÉTIQUES SUBSTITUÉS [68]

SUBSTITUANT	K × 10^5	SUBSTITUANT	K × 10^5
CH_3	1,4	OCH_3	33
H	1,8	I	75
C_6H_{11} [69]	2,4	Br	138
C_6H_5	5,5	Cl	155
»	»	CN	370

c) *Substituant cyclohexanique.* — La stabilité du photopolymère du cyclohexyl-9-anthracène paraît intermédiaire ($\Delta T = 155°$) entre celle des deux catégories que nous venons d'étudier.

Le groupe cyclohexyle, électro-négatif par rapport à l'hydrogène, exerce un effet (— I) qui est d'ailleurs faible si on s'en rapporte à la constante de dissociation de l'acide cyclohexane acétique.

2° *Dérivés halogénés*

Il est difficile de conclure avec deux dérivés; cependant, nous constatons que les stabilités des photopolymères des chloro-9- et bromo-9-anthracènes sont du même ordre; toutefois, celle du dernier paraît plus grande ($\Delta T = 174°$ pour le bromé, $\Delta T = 160°$ pour le chloré).

Ces résultats sont en accord avec l'effet inductif des substituants qui diminuent la stabilité de la liaison adjacente dans l'ordre Cl > Br.

3° *Cétones*

Nous n'avons étudié que deux dérivés de ce type et nous n'en tirerons pas de conclusion. Signalons cependant la grande stabilité des photopolymères et les ΔT élevés (éthylone : $\Delta T = 285°$; propylone : $\Delta T = 260°$).

4° *Dérivés de l'anthranol*

Il est permis de penser que, pour les photopolymères des dérivés de l'anthranol, le groupe acétoxy exerce un effet

(— I) plus important que le groupe méthoxy, ce qui affaiblit davantage la liaison adjacente. On constate que le ΔT relatif à l'acétoxy (146°) est inférieur à celui du méthoxy (181°).

5° *Cyano-9-anthracène*

Le photopolymère du cyano-9-anthracène est instable :

a) $\Delta T = 31°$;

b) Il se dépolymérise facilement dans les solvants à point d'ébullition peu élevé (par exemple, le chloroforme).

L'examen du tableau III montre que la constante de dissociation de l'acide cyanoacétique est très forte. L'effet inductif (— I) du substituant CN est donc élevé.

Dans le photopolymère, l'influence des deux groupes CN va affaiblir très nettement la stabilité des liaisons entre les sommets méso des deux noyaux anthracéniques; par conséquent, le dimère du cyano-9-anthracène se dépolymérisera avec une grande facilité.

B. — Dérivés disubstitués

Nous avons attribué aux photopolymères des dérivés anthracéniques mésodisubstitués la formule suivante :

Nous ne pouvons négliger ici l'encombrement stérique, par suite de la présence de deux radicaux voisins assez volumineux. L'effet résultant viendra s'ajouter à l'effet inductif des substituants.

Au point de vue effet inductif, les résultats précédemment développés peuvent être transposés directement à l'étude des photopolymères des dérivés anthracéniques mésodisubstitués.

En tenant compte de la valeur des effets inductifs des groupements $CN > OCOCH_3 > OCH_3$ on peut conclure à une stabilité décroissante des photopolymères dans l'ordre :

Méthyl-9-méthoxy-10-anthracène;

Méthyl-9-acétoxy-10-anthracène;

Méthyl-9 et éthyl-9-cyano-10-anthracènes.

Dans ces quatre exemples, nous remarquons qu'il s'exerce simultanément :

1° Un effet inductif (+ I) par CH_3 et C_2H_5;

2° Un effet inductif (— I) par OCH_3, $OCOCH_3$ et CN.

Au contraire, dans le photopolymère du cyano-9-acétoxy-10-anthracène, préparé par Dufraisse et Mathieu, l'effet inductif des deux substituants agissant dans le même sens (— I), la stabilité de la liaison adjacente devra être d'autant plus affaiblie.

L'expérience montre que :

1° ΔT :

a) Méthyl-9-méthoxy-10-anthracène = 38°,

b) Méthyl-9-acétoxy-10-anthracène = 28°,

c) Méthyl-9 et éthyl-9-cyano-10-anthracènes = 0°,

d) Le photopolymère du cyano-9-acétoxy-10-anthracène est décomposé à 150°, bien au-dessous du point de fusion du monomère (200°).

2° D'autre part, les photopolymères des méthyl-9 et éthyl-9-cyano-10-anthracènes se dépolymérisent en quelques jours à température ambiante. Au contraire, le photopolymère du méthyl-9-acétoxy-10-anthracène est dépolymérisé dans les mêmes conditions au bout de quelques semaines, tandis que le photopolymère du méthyl-9-méthoxy-10-anthracène est le plus stable : sa dépolymérisation après plusieurs mois est faible.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans la première partie de notre travail, nous avons étudié l'action de plusieurs organomagnésiens mixtes sur le cyano-9-anthracène. Les possibilités importantes de conjugaison que présente le noyau anthracénique en position méso amènent, dans le cas de la majorité des magnésiens, des réactions essentiellement anormales qui n'avaient pas été observées avec les nitriles aromatiques, même le cyano-9-phénanthrène.

Ainsi, par exemple, la condensation du bromure d'éthylmagnésium avec le nitrile méso-anthracénique donne naissance à des composés nouveaux dont nous avons pu élucider la constitution. A côté de l'imine normale formée en faible quantité, on isole une imine dérivée de la précédente par substitution d'un groupe éthyle sur le second sommet méso-anthracénique; la nature de ce produit a pu être démontrée au moyen de synthèses effectuées par trois autres voies. D'autre part, on met en évidence la formation, en forte proportion, de deux composés neutres qui ont été identifiés comme deux dihydrodimères stéréoisomères du cyano-9-anthracène dont nous avons étudié l'absorption ultra-violette et infra-rouge. La pyrolyse de ces dérivés conduit au cyano-9-dihydro-9-10-anthracène qu'il paraît difficile de préparer par une autre méthode.

La nature des dérivés obtenus et la composition des gaz qui se dégagent, avant et après hydrolyse du complexe magnésien, nous ont permis de proposer un mécanisme expliquant la formation de tous les produits issus de cette réaction.

Des résultats analogues sont obtenus par condensation de quatre autres organomagnésiens avec le cyano-9-anthracène. Cependant, les magnésiens méthylique et phénylique réagissent normalement en donnant seulement l'imine attendue. Les théories modernes permettent d'expliquer ces différences de comportement.

Dans la deuxième partie, nous avons entrepris une étude systématique sur les conditions de formation et de stabilité des photopolymères des composés méso-anthracéniques mono et disubstitués. Ceci nous a conduit à préparer plusieurs produits de mésosubstitution inconnus (voir p. 93), ainsi que dix-neuf photopolymères nouveaux (voir ci-dessous) qui viennent s'ajouter aux seize décrits par de précédents auteurs.

NOUVEAUX PHOTOPOLYMÈRES PRÉPARÉS PAR NOUS

MONOMÈRE	FUSION MONOMÈRE	FUSION DIMÈRE
Propyl-9-anthracène	69-70°	250°
Isopropyl-9-anthracène	76°	277°
Butyl-9-anthracène	48-50°	245°
Benzyl-9-anthracène	133°	240°
(Méthyl-9_2-benzyl)-9-anthracène	165°	255°
(Méthyl-9_3-benzyl)-9-anthracène	76°	243°
(Méthyl-9_4-benzyl)-9-anthracène	122°	245°
Cyclohexyl-9-anthracène	135-136°	290°
Chloro-9-anthracène	106°	265°
Ethylone-9-anthracène	76°	285°
Propylone-9_1-anthracène	75°	260°
Méthoxy-9-anthracène	94°	275°
Ethoxy-9-anthracène	73°	230°
Acétoxy-9-anthracène	134°	280°
Cyano-9-anthracène	174-175°	205°
Méthyl-9-cyano-10-anthracène	205°	205°
Ethyl-9-cyano-10-anthracène	135°	135°
Méthyl-9-méthoxy-10-anthracène	147°	185°
Méthyl-9-acétoxy-10-anthracène	167°	195°

COMPOSÉS NOUVEAUX ÉTUDIÉS

DÉSIGNATION	FUSION
Chlorhydrate de l'(imino-9_1-éthyl)-9-anthracène	275°
Picrate de l'(imino-9_1-propyl)-9-anthracène	243-245°
Chlorhydrate de l'éthyl-9(imino-10_1-propyl)-10-anthracène	Hygroscopique
Picrate de l'éthyl-9(imino-10_1-propyl)-10-anthracène	232-234°
Dicyano-10-10'-tétrahydro-9-9'-10-10'-dianthranyle-9-9' (A)	334-335°
Dicyano-10-10'-tétrahydro-9-9'-10-10'-dianthranyle-9-9' (B)	305-310°
Cyano-9-dihydro-9-10-anthracène	112°
Chlorhydrate de l'(imino-9_1-butyl)-9-anthracène	208°
Chlorhydrate de l'(imino-9_1-pentyl)-9-anthracène	195°
Méthyl-9-cyano-10-anthracène	205°
Ethyl-9-cyano-10-anthracène	135°
(Méthyl-9_2-benzyl)-9-anthracène	165°
(Méthyl-9_3-benzyl)-9-anthracène	76°
(Méthyl-9_4-benzyl)-9-anthracène	122°
Ethyl-9-propylone-10_1-anthracène	152-153°

Ces résultats expérimentaux nous ont permis de proposer pour les photopolymères des composés mono et disubstitués, des structures dérivées de celle que LINEBARGER a envisagée pour le dianthracène. Ces structures déterminent la condition de possibilité stérique qui est nécessaire mais non suffisante. Il intervient un facteur électronique que nous avons essayé de mettre en évidence à la lueur des théories modernes. Il serait évidemment important de connaître l'exacte répartition électronique dans les molécules considérées, à l'état fondamental et à l'état excité. Ce problème de chimie théorique pure n'a pas été abordé mais, du point de vue qualitatif, nous sommes parvenu à des résultats cohérents. Ceci nous a conduit à proposer pour la photopolymérisation des dérivés anthracé-

niques substitués en méso, non plus un mécanisme radicalaire, mais un mécanisme polaire qui paraît général.

Enfin, en considérant l'effet inductif des divers substituants, nous avons essayé de montrer en quelle mesure on pouvait établir une relation entre ce phénomène et la stabilité des photopolymères.

BIBLIOGRAPHIE

1. Waldmann & Oblath. — *Berichte,* 1938, **71,** 366.
2. Bachmann & Kloetzel. — *J. Org. Chem.,* 1938, **3,** 55.
3. Calas & Deschamps. — *Bull. Soc. Chim.,* 1950, 1035.
4. Karrer & Zeller. — *Helv. Chim. Acta,* 1912, **2,** 482.
5. Calas & Deschamps. — *Bull. Soc. Chim.,* 1950, 1034.
6. De Barry-Barnett & Cook. — *J. Chem. Soc.,* 1924, **125,** 1084.
7. Moureu & Mignonac. — *Ann. de Chimie,* 1920, **14,** 322.
8. Dangoumau. — *Bull. Soc. Chim.,* 1954, 281.
9. Calas & Lalande. — *Bull. Soc. Chim.,* 1955, 317.
10. Baerts. — *Bull. Soc. Chim. Belg.,* 1922, **31,** 184.
11. *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie,* 1918, **1,** 155.
12. Pullman & M^me^ Pullman. — Les théories électroniques de la chimie organique. Masson & C^ie^, édit., Paris, 1952, 174.
13. Fritzsche. — *J. prakt. Chem.,* 1867 [1], **101,** 337.
14. Graebe & Liebermann. — *Liebigs Ann.* (supp.), 1870, **7,** 257.
15. Linebarger. — *Am. Chem. J.,* 1892, **14,** 599.
16. Luther & Weigert. — *Z. physik. Chem.,* 1905, **51,** 299.
17. Dufraisse & Gérard. — *Bull. Soc. Chim.,* 1937, 2052.
18. Fieser & Webber. — *J. Am. Chem. Soc.,* 1940, **62,** 1360.
19. Mustafa. — *Nature,* 1950, **166,** 108.
20. Dufraisse et Mathieu. — *Bull. Soc. Chim.,* 1947, 307.
21. Orndorff & Cameron. — *Am. Chem. J.,* 1895, **17,** 665.
22. Graebe & Liebermann. — *Liebigs Ann.* (supp.), 1870, **7,** 264.
23. Elbs. — *J. prakt. Chem.,* 1891, **44,** 467.
24. Luther & Weigert. — *Z. physik. Chem.,* 1905, **51,** 297.
25. Fischer & Ziegler. — *J. prakt. Chem.,* 1912, **86,** 289.
26. Orndorff & Megraw. — *Am. Chem. J.,* 1899, **22,** 152.
27. Orndorff & Bliss. — *Am. Chem. J.,* 1896, **18,** 453.
28. Weigert & Kummerer. — *Berichte,* 1914, **47,** 898.
29. Willemart. — *C. R.,* 1937, **205,** 993.
30. Dufraisse & Gérard. — *C. R.,* 1935, **201,** 428; *C. R.,* 1936, **202,** 1859.
31. Gaffron. — *Biochem. Z.,* 1933, **264,** 251.
32. Bowen & Steadman. — *J. Chem. Soc.,* 1934, 1098.
33. Koblitz & Schumacher. — *Z. phys. Chem.,* 1937, **35 B,** 11.
34. Bowen. — *Quart. Rev. Chem. Soc.,* 1947, **1,** 1.

35. Buu Hoï, Daudel, Jacquignon, Morin, Muxart & Sandorfy. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 132-C.
36. Traité de Chimie organique. Masson & C^ie^, édit., Paris, **17,** 1307.
37. Laffitte (M^lle^) & Lalande. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 531.
38. Swietoslawsky. — *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 1563.
39. Krollpeiffer & Branscheid. — *Berichte*, 1923, **56,** 1617.
40. Willemart. — *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 556.
41. Sieglitz & Marx. — *Berichte*, 1923, **56,** 1619.
42. Lalande. — *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 250.
43. De Barry - Barnett & Matthews. — *Berichte*, 1926, **59,** 1429.
44. Dufraisse, Velluz & M^me^ Velluz. — *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 1260.
45. De Barry - Barnett & Cook. — *J. Chem. Soc.*, 1927, 1724.
46. Willemart. — *C. R.*, 1938, **207,** 536.
47. Mikhajlow & Promistov. — *Zh. Obshch. Khim., S. S. S. R.*, 1950, **20,** 338.
48. Krollpeiffer. — *Liebigs Ann.*, 1922, **430,** 225.
49. Kacer & Luttringhauss. — Brevet n° 633.071 F. P.
50. May & Mosettig. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70,** 686.
51. Calas, Lalande & Verrier (M^lle^). — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 434.
52. Meyer & Schlösser. — *Liebigs Ann.*, 1920, **420,** 132.
53. Lalande. — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 895.
54. De Barry - Barnett & Matthews. — *J. Chem. Soc.*, 1923, **123,** 380.
55. Calas & Lalande. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 434.
56. Calas & Lalande. — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 167.
57. Meyer & Schlösser. — *Liebigs Ann.*, 1920, **420,** 130.
58. De Barry - Barnett & Matthews. — *Berichte*, 1926, **59,** 768.
59. Lalande, Calas & Nivière. — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 1197.
60. Badger. — Structures and Reactions of the Aromatic Compounds, Cambridge, 1954, 417.
61. Alonso. — *C. R.*, 1951, **233,** 403.
62. Sandorfy, Vroelant, Yvan, Chalvet & Daudel. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 304.
63. Pullman & M^me^ Pullman. — Les théories électroniques de la Chimie organique. Masson & C^ie^, édit., Paris, 1952, 618.
64. Badger. — Structures and Reactions of the Aromatic Compounds, Cambridge, 1954, 401.
65. Sandorfy. — *C. R.*, 1948, **227,** 1034.
66. Jones. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67,** 2127.
67. Gilman. — Organic Chemistry, An Advanced Treatise. John Wiley and Sons, édit., New-York, 1942, 1845.
68. Gilman. — Organic Chemistry, An Advanced Treatise, John Wiley and Sons, édit., New-York, 1942, 1844.
69. *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, 1926, **9,** 14.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 7

PREMIÈRE PARTIE

Action des organomagnésiens mixtes sur le cyano-9-anthracène.

CHAPITRE PREMIER. — ACTION DU BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM SUR LE CYANO-9-ANTHRACÈNE 13

I. — Cyano-9-anthracène 13

II. — Condensation avec le bromure d'éthylmagnésium.. 14

III. — Constitution des produits basiques 18

A. — Chlorhydrate non hygroscopique 18

B. — Chlorhydrate hygroscopique 20

IV. — Constitution des produits neutres 24

A. — Propriétés générales 24

B. — Constitution 25

C. — Structure 27

D. — Décomposition thermique 28

CHAPITRE II. — ACTION DE DIVERS ORGANOMAGNÉSIENS MIXTES SUR LE CYANO-9-ANTHRACÈNE 32

I. — Magnésiens donnant une réaction anormale 32

II. — Magnésiens donnant une réaction normale 37

CHAPITRE III. — MÉCANISME DES RÉACTIONS 39

I. — Magnésiens donnant la réaction classique 40

II. — Magnésiens donnant une réaction anormale 40

A. — Mécanisme de formation des dihydrodimères 40

B. — Mécanisme de formation des deux imines 41

DEUXIÈME PARTIE

Photopolymérisation des dérivés mésoanthracéniques.

Pages

CHAPITRE PREMIER. — GÉNÉRALITÉS SUR LA PHOTOPOLYMÉRISATION 45

I. — Historique 45

II. — Considérations générales 48

III. — Techniques utilisées 51

CHAPITRE II. — PHOTOPOLYMÉRISATION DES DÉRIVÉS MÉSOANTHRACÉNIQUES MONOSUBSTITUÉS 53

I. — Photopolymérisation des carbures mésoanthracéniques 53

II. — Photopolymérisation du chloro-9-anthracène 61

III. — Photopolymérisation des cétones mésoanthracéniques 62

IV. — Photopolymérisation de quelques dérivés de l'anthranol 64

V. — Photopolymérisation du cyano-9-anthracène 66

CHAPITRE III. — PHOTOPOLYMÉRISATION DES DÉRIVÉS MÉSOANTHRACÉNIQUES DISUBSTITUÉS 69

I. — Méthyl-9-cyano-10-anthracène 69

II. — Ethyl-9-cyano-10-anthracène 72

III. — Méthyl-9-méthoxy-10-anthracène 74

IV. — Méthyl-9-acétoxy-10-anthracène 75

CHAPITRE IV. — CONDITIONS DE FORMATION ET DE STABILITÉ DES PHOTOPOLYMÈRES 77

I. — Conditions de formation des photopolymères 77

A. — Conditions d'ordre stérique 77

B. — Conditions d'ordre électronique 80

C. — Stabilité du produit final 84

Pages

II. — Considérations sur la stabilité des photopolymères. 84
A. — Dérivés monosubstitués 84
B. — Dérivés disubstitués 88

Résumé et conclusions 91

Bibliographie 95

Bordeaux. — Impr. E. Drouillard, 3, place de la Victoire.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

ABSORPTION ULTRA-VIOLETTE DES DÉRIVÉS AROMATIQUES A NOYAUX CONDENSÉS

Vu et approuvé,
Bordeaux, le 4 Mai 1955
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Signé : G. BRUS.

Vu et permis d'imprimer,
Bordeaux, le 6 Mai 1955
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux,
Signé : E. DELAGE.